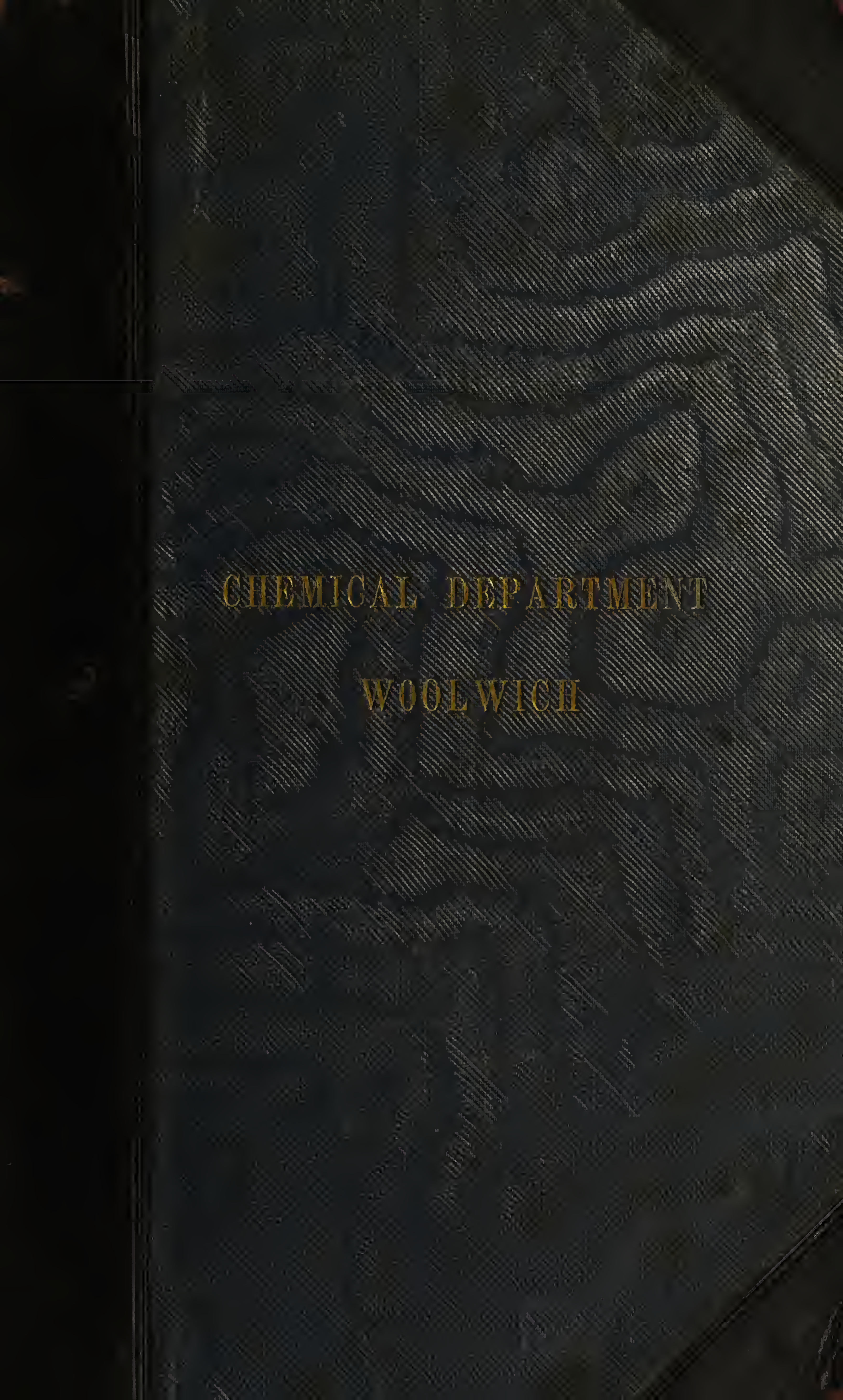

CHEMICAL DEPARTMENT
WOOLWICH


22500511005

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1858.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue du Jardinet, 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME LIII.

PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1858.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR

LA FORMATION ET LA COMPOSITION DES ÉMERAUDES.

Par M. B. LEWY.

Les émeraudes, comme la plupart des pierres précieuses, n'ont été soumises jusqu'à présent qu'à un petit nombre d'analyses, dont quelques-unes, qui datent déjà d'une époque assez éloignée, n'ont d'ailleurs été faites que sur de très-petites quantités de matière.

Ayant eu occasion pendant mon séjour dans la Nouvelle-Grenade de visiter la mine d'émeraudes de Muso, il m'a paru intéressant de répéter ces analyses par des procédés nouveaux, en y ajoutant celle de la gangue dans laquelle se trouvent les émeraudes.

La mine de Muso est située dans la Nouvelle-Grenade à 5° 39′ 50″ de latitude nord (1) et à environ 76° 45′ de longitude ouest de Paris. Elle se trouve dans la cordillère orientale des Andes, à 878 mètres au-dessus du niveau de la mer et à 30 et quelques lieues nord-nord-ouest de Bogota.

(1) Cette latitude a été déterminée par M. Boussingault par une hauteur méridienne de A de la Lyre.

En parcourant l'histoire de la conquête du nouveau monde, on voit que les Espagnols eurent beaucoup de peine à assujettir les Indiens qu'on appelait *los Musos*, et qui habitaient alors le district où se trouve la mine des émeraudes. Ce ne fut qu'après plusieurs insuccès et des pertes considérables qu'ils restèrent les maîtres du terrain.

Lanchero, à la tête d'un corps d'arquebusiers, parvint enfin en 1555 à briser définitivement la résistance désespérée des courageux habitants de Muso. Il découvrit dans les montagnes d'Itoco de beaux échantillons d'émeraudes, et y fonda la ville appelée par lui *Trinidad de los Musos*.

La mine d'émeraudes se trouve environ à une lieue à l'ouest de Muso. Les Espagnols y commencèrent leurs travaux en 1568; elle est exploitée aujourd'hui par une société de capitalistes de la Nouvelle-Grenade, à laquelle le gouvernement en a concédé le privilége moyennant une redevance annuelle de 16,000 piastres. Les travaux de la mine s'exécutent à ciel ouvert; le directeur actuel, M. Fallon, habile ingénieur anglais, y emploie environ 120 ouvriers.

La mine représente une excavation en forme d'entonnoir, coupée longitudinalement, qui, lors de ma visite en 1850, offrait environ 100 mètres de profondeur, 200 mètres de diamètre à la partie supérieure et 50 dans la partie inférieure; les parois sont donc, comme on le voit, très-inclinées.

Il existe à la cime de la montagne et tout à l'entour de l'ouverture de la mine de grands étangs appelés *tambres*, qui sont fermés au moyen de vannes qu'on ouvre chaque fois que le besoin des travaux l'exige; l'eau de ces étangs s'élance alors avec une violence extrême le long des parois de la mine et se précipite jusqu'au fond nommé *patio*, d'où elle s'échappe par une ouverture souterraine, creusée à travers la montagne, et tombe ensuite dans un bassin naturel appelé *quebrada*.

Le gisement des émeraudes se trouve dans un calcaire bitumineux placé au-dessus d'une couche de schiste argi-

leux très-carburé passant quelquefois à la grauwacke, et qui s'étend depuis Villeta jusqu'à Vélez.

Voici comment on procède aux travaux de l'exploitation de la mine : Les ouvriers commencent par tailler une espèce d'escalier dans les parois de la mine, qui présentent, comme nous l'avons vu, un plan très-incliné; les marches, ainsi creusées, aident les ouvriers à se maintenir plus facilement pendant qu'ils attaquent le roc.

Les ouvriers étant placés dans les endroits désignés par le contre-maître, travaillent d'abord à détacher une large bande de la roche, opération qu'ils exécutent à l'aide de pics ou de barres de fer; les pierres ainsi détachées tombent par leur propre poids jusqu'au fond de la mine. Quand le patio commence à se remplir, le contre-maître donne alors le signal d'ouvrir les vannes. L'ordre étant immédiatement exécuté, l'eau se précipite aussitôt le long de l'escarpement de la mine, entraînant avec elle toutes les pierres détachées qu'elle rencontre sur son parcours, et les rejette ensuite par le conduit souterrain en dehors de la mine. Cette opération souvent répétée finit par amener la découverte des filons horizontaux au milieu desquels se trouvent les émeraudes. Ces filons sont quelquefois formés de chaux carbonatée, lamelleuse, très-blanche, qui, à la transparence près, rappelle le spath d'Islande, mais le plus souvent c'est un calcaire bitumineux, contenant seulement par-ci par-là de petits cristaux de chaux carbonatée. Les émeraudes y sont accompagnées de beaux cristaux de pyrite de fer, et quelquefois on y rencontre aussi des cristaux de parisite ou carbonate de lanthane.

Les émeraudes, qu'on appelle *los canutillos*, se trouvent souvent traversées par la gangue en deux ou trois parties différentes, ce qui modifie considérablement leur valeur; car, au lieu de retirer une belle émeraude en un seul cristal, on ne l'obtient qu'en deux ou trois fragments. Mais sous le rapport minéralogique, il est très-curieux d'examiner de

près ces cristaux divisés de la sorte ; en les détachant de la gangue, on voit en effet que les morceaux réunis ne forment réellement qu'un seul et même cristal. On ne peut, ce me semble, se rendre compte de ce phénomène qu'en supposant que l'émeraude, au moment de sa formation, a été traversée par une partie de la gangue, laquelle a dû se dilater ensuite pendant la cristallisation.

Un autre fait très-curieux aussi, que je tiens de M. Fallon, directeur de la mine, c'est que les émeraudes se rompent souvent spontanément, peu de temps après qu'on les a fait sortir de la gangue, et cela malgré la précaution qu'on a de les placer immédiatement dans un vase couvert, où elles sont conservées pendant plusieurs jours à l'abri de l'influence du soleil.

Il semble présumable, en présence de ce fait, que les émeraudes ont été formées par voie humide, car c'est probablement la brusque vaporisation de l'eau de cristallisation ou d'un liquide quelconque qui divise ainsi les émeraudes lorsqu'elles sont exposées au soleil au sortir de la gangue, tandis que le même effet ne se produit pas, ou du moins ne se produit que très-rarement si l'évaporation s'opère plus lentement. Dans mes visites à la mine, j'observais du reste bien souvent que les émeraudes à leur base étaient toujours un peu humides au moment de leur extraction ; elles étaient en outre très-friables dans cette partie attenant à la gangue.

Ce qui tend également à prouver que les émeraudes ont été formées par voie humide, c'est qu'on trouve souvent des ammonites dans le même terrain ; j'en ai rapporté plusieurs qui gisaient dans la mine à peu de distance d'un filon d'émeraudes récemment découvert, et qui font partie aujourd'hui des collections du Muséum du Jardin des Plantes.

Enfin une autre preuve qui semble aussi en faveur de la présomption que les émeraudes ont été formées par voie humide, c'est qu'elles renferment de l'eau en assez grande quantité. En chauffant une émeraude à une température très-peu élevée, au rouge sombre par exemple, on

constate facilement la présence de l'eau, et l'émeraude, de transparente qu'elle était, devient tout à fait opaque en même temps qu'elle perd sa couleur.

L'émeraude cristallise, comme on sait, en prismes hexagonaux réguliers, les cristaux possèdent un clivage facile, parallèle à leur base, et la cassure a toujours lieu dans ce sens, lorsqu'on ne cherche pas à l'opérer en travers; dans ce dernier cas, elle est conchoïdale et d'un éclat vitreux.

La dureté de l'éméraude est, d'après M. Dufrénoy, de 7,5 à 8. Elle raye le quartz; sa pesanteur spécifique, d'après mes expériences, est de 2,67. Elle est infusible, même à une très-forte chaleur.

Les éméraudes que j'ai analysées ont été toutes choisies avec le plus grand soin; elles étaient d'une limpidité parfaite et d'une belle couleur verte.

Les analyses dont je vais avoir l'honneur d'entretenir l'Académie ont été exécutées dans le laboratoire de l'École Normale; je saisis cette occasion d'adresser à mon excellent ami M. H. Sainte-Claire Deville tous mes remercîments pour l'hospitalité si gracieuse qu'il a bien voulu m'offrir.

Je diviserai ces analyses en trois parties.

§ I. — *Analyses minérales.*

Les émeraudes ont été pulvérisées dans un tas d'acier : la poudre ainsi obtenue, passée à travers un tamis de soie et purifiée par l'acide nitrique et l'eau distillée, a été desséchée à 120 degrés centigrades.

Voici la marche suivie pour les analyses :

1°. La détermination des matières volatiles a été faite en calcinant dans un creuset de platine la matière pesée successivement à la chaleur rouge et à la chaleur blanche, produite par la lampe-forge de M. H. Sainte-Claire Deville. Dans cette opération, la perte éprouvée à la chaleur rouge n'a jamais augmenté par la seconde calcination.

2°. On a rendu l'émeraude soluble dans les acides en la combinant avec la moitié de son poids de chaux. Pour cela la matière pulvérisée et calcinée a été mélangée dans un creuset de platine avec une quantité de carbonate de chaux parfaitement pure et à peu près égale à son poids (1).

Le mélange ainsi obtenu, desséché à 200 degrés centigrades, pesé puis chauffé d'abord au rouge, ensuite jusqu'à la fusion complète, a donné un verre limpide, homogène, légèrement verdâtre et dont le poids représentait exactement le poids de la matière augmenté de la quantité de chaux qu'on y avait introduite.

Ce verre se détache très-facilement du creuset de platine; il a été broyé imparfaitement dans un mortier d'agate recouvert d'une peau de chamois pour diminuer autant que possible la perte inévitable due à cette opération. Le verre ainsi pulvérisé fut ensuite pesé, après avoir été légèrement chauffé dans une petite capsule de platine à fond plat munie de son couvercle. Quelques milligrammes seulement constituent la différence entre le verre produit avec la matière et celui que l'on destine à l'analyse. L'attaque par l'acide nitrique un peu étendu a été faite dans la capsule même, en ayant soin d'agiter constamment avec une petite baguette en verre pour empêcher des grumeaux de silice de se former. Au bout de quelque temps tout s'est pris en une gelée transparente que l'on amène à sec en

---

(1) Pour préparer ce carbonate de chaux, on avait dissous du marbre blanc dans de l'acide nitrique; le nitrate de chaux ainsi produit fut évaporé à sec, calciné légèrement pour produire un peu de chaux caustique à la surface et repris par l'eau distillée. La dissolution légèrement alcaline et par suite dépouillée par l'excès de chaux de toutes matières étrangères a été versée dans une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque qui aurait mis obstacle à la précipitation de la magnésie, s'il en était resté dans la dissolution alcaline. Le carbonate de chaux ainsi obtenu, desséché à 200 degrés, puis fortement calciné, donne un résidu de 56 pour 100 de chaux avec une exactitude parfaite, en sorte que la matière employée pour ces analyses était d'une pureté irréprochable.

chauffant lentement sur un bain de sable. Après la dessiccation, la chaleur a été augmentée jusqu'à ce que quelques vapeurs nitreuses se dégagent. La silice était devenue ainsi insoluble et les nitrates d'alumine et de glucine entièrement décomposés. J'ai ajouté alors une forte solution de nitrate d'ammoniaque additionnée d'ammoniaque, afin de prévenir la dissolution de la glucine. Après quelque temps de digestion, la liqueur a été décantée sur un filtre qui retenait les parcelles de matières très-rares qui étaient en suspension. La liqueur (1) qui passait au travers du filtre contenait la chaux, la magnésie et les alcalis; il restait ainsi dans la capsule la silice, l'alumine et la glucine.

A. *Détermination de la silice.* La matière insoluble, restée dans la capsule de platine après l'action du nitrate d'ammoniaque, a été traitée à une douce chaleur par l'acide nitrique qui a dissous l'alumine et la glucine, en laissant la silice insoluble. Celle-ci a été lavée par décantation sur le filtre qui avait déjà servi au premier lavage, et qui a été ainsi dépouillé par l'excès d'acide nitrique des traces d'alumine et de glucine qui avaient pu être entraînées. Ce filtre, réuni à la silice restée dans la capsule de platine, a été brûlé en même temps que la silice elle-même a été calcinée. Puis le tout a été pesé avec les précautions nécessaires pour empêcher l'humidité de se fixer dans la silice. La silice, ainsi obtenue, a été ensuite dissoute comme vérification dans la potasse qui n'a laissé aucun résidu.

B. *Détermination de l'alumine et de la glucine.* Les liqueurs acides contenant la glucine et l'alumine ont été

---

(1) Cette liqueur était légèrement colorée en jaune par suite de la présence d'une trace de chromate de chaux, produit par le contact du nitrate de chaux avec de l'oxyde de chrome contenu dans l'émeraude. Cette formation a dû se produire pendant la réduction à sec et la légère calcination qui a suivi cette opération.

évaporées à sec dans un creuset de platine, calcinées au rouge et pesées, ce qui a donné le poids collectif de la glucine et de l'alumine.

C. *Détermination de la glucine.* Le mélange des deux terres a été dissous dans l'acide sulfurique qui n'a laissé qu'un résidu insignifiant d'une matière qu'au chalumeau on a reconnu être du titane; elle était en quantité impondérable et colorait légèrement le sel de phosphore en bleu violacé.

La solution sulfurique traitée par l'ammoniaque a donné un précipité qui a été réuni sur un filtre et lavé à l'eau distillée. Le filtre humide et son entonnoir ont été mis dans un grand vase contenant une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque parfaitement pure. Après une digestion d'une quinzaine de jours, le filtre a été lavé d'abord avec du carbonate d'ammoniaque et ensuite avec de l'eau pure. La glucine a été ainsi dissoute, puis on a chassé le carbonate d'ammoniaque par l'ébullition, et en filtrant on a obtenu une première portion de glucine; enfin la liqueur a été évaporée à sec, ce qui a fourni encore quelques traces de cette terre, et le tout a été pesé comme glucine.

D. *Détermination de l'alumine.* Quant à l'alumine restée sur le filtre, elle a été calcinée et pesée. Une goutte d'oxalate d'ammoniaque, versée dans la liqueur ammoniacale qui avait contenu les deux terres, a démontré qu'elle n'avait pas conservé trace de chaux.

E. *Détermination de la chaux.* La liqueur contenant la chaux, la magnésie et les alcalis a été traitée par de l'oxalate d'ammoniaque pesé en quantité telle, qu'elle pût précipiter la chaux ajoutée à l'émeraude et un petit excès de cet alcali s'il s'en fût trouvé dans l'émeraude. On a retrouvé ainsi, à un ou deux milligrammes près, la chaux employée à l'attaque de la matière. Ainsi, comme on le savait déjà, l'émeraude ne contenait pas de trace de chaux, et cette expérience ne servait que comme vérification.

F. *Détermination de la magnésie.* La liqueur débar-

rassée de la chaux a été évaporée à sec, calcinée pour chasser les sels ammoniacaux, et chauffée de nouveau après avoir été traitée par l'acide oxalique qui aurait chassé les traces d'acide nitrique s'il en fût resté avec la magnésie et les alcalis. Le mélange de carbonate alcalin et de magnésie ainsi obtenu a été traité par de l'eau bouillante. Le résidu pesé consistait en magnésie.

G. *Chrome.* Cette magnésie était légèrement colorée en jaune. Reprise par l'acide chlorhydrique et l'alcool, puis traitée par l'ammoniaque, elle n'a pas donné de trace sensible d'oxyde de chrome. Additionnée de phosphate de soude, on a obtenu le précipité caractéristique de phosphate ammoniaco-magnésien.

H. *Détermination de la soude.* Enfin, les liqueurs contenant le carbonate alcalin et les eaux de lavage de la magnésie ont été acidulées par l'acide chlorhydrique, évaporées à sec, calcinées légèrement et pesées. Le résidu consistait en un chlorure alcalin dans lequel le chlorure de platine alcoolique n'a déterminé aucun précipité. C'était donc du chlorure de sodium.

Deux analyses ont donné :

	I.	II.
Matière employée....	1,0496	1,310
Silice.............	0,714	0,887
Alumine..........	0,190	0,233
Glucine...........	0,127	0,165
Magnésie.........	0,010	0,013
Soude............	0,007	0,008
	1,048	1,306
Perte..............	0,0016	0,004

Ces résultats, évalués en centièmes et en réunissant à l'oxygène de la glucine celui de la magnésie et de la soude, donnent pour l'émeraude la composition suivante :

	I.	II.	Moyenne.		Oxygène.	Rapport.
Silice.	68,0	67,7	67,9		35,4	4,2
Alumine. . . .	18,1	17.8	17,9		8,3	1
Glucine. . . .	12,2	12,6	12,4	7,8		
Magnésie. . . .	0,9	0,9	0,9	0,4	8,4	1
Soude.	0,7	0,6	0,7	0,2		
	99,9	99,6	99,8			

Des traces de chrome ont été comptées avec la magnésie, et peut-être y a-t-il dans la matière un peu d'acide titanique entraîné par l'acide nitrique et compté avec l'alumine.

On remarquera que dans ces analyses la quantité d'oxygène de la silice rapportée à la quantité d'oxygène contenue dans la glucine amène à un nombre un peu supérieur à 4. On devait s'y attendre : en effet, la moindre cause d'erreur sur la proportion de la glucine, qui contient près de deux tiers de son poids d'oxygène, influe d'une manière notable sur le rapport. De plus, la méthode de séparation des deux terres par le carbonate d'ammoniaque que j'ai adoptée comme étant la plus sûre, d'après les expériences de M. Debray et les miennes, laisse cependant encore un peu à désirer. Elle tend en effet à donner pour la glucine un nombre inférieur à la vérité, parce que l'alumine retient toujours un peu de glucine qui échappe à l'action du carbonate d'ammoniaque, probablement par suite de l'affinité capillaire. Cette considération doit faire adopter le rapport 1 : 1 : 4 que j'admets dans ce Mémoire.

On trouve, il est vrai, dans le *Traité de Minéralogie* de M. Dufrénoy (1), à la suite des analyses des émeraudes de diverses origines qui y sont mentionnées et comme conséquence de ces analyses, le rapport de 1 : 1 : 5. Mais ayant refait tous les calculs relatifs à ces analyses, j'ai constaté que ce rapport 1 : 1 : 5 ne convenait à aucune d'elles, et qu'il se

(1) Tome III, page 322.

rapproche au contraire très-sensiblement du rapport 1 : 1 : 4 que mes analyses viennent confirmer d'une manière incontestable. La méthode que j'ai suivie pour attaquer et analyser l'éméraude m'a permis, il est vrai, de constater d'une manière très-nette la présence de la magnésie et de la soude que mes devanciers avaient dû négliger nécessairement. Ceci est manifeste par la perte indiquée dans les analyses de Vauquelin et de Klaproth. Voici du reste ces analyses et les interprétations quant au rapport de l'oxygène de la silice à l'oxygène de la glucine.

	BÉRYL de Sibérie par Klaproth.		BÉRYL de Broodbo par Berzelius.		BÉRYL de Limoges par Vauquelin.		ÉMERAUDE du Pérou par Klaproth.	
		Rapport.		Rapport.		Rapport.		Rapport.
Silice	66,45	3,5	68,35	4,3	67,40	4,2	68,50	4,5
Alumine	16,75		17,60		16,10		15,75	
Glucine	15,50	1	13,13	1	13,30	1	12,50	1
Protoxyde de fer	0,60		0,72		0,70		"	
Chaux	"		"		0,50		"	
Oxyde de tantale	"		0,72		"		"	
Oxyde de chrome	"		"		"		0,30	
	99,30		100,52		98,00		97,05	

Plusieurs analyses d'émeraudes de diverses origines citées dans l'ouvrage de M. Rammelsberg (1), entre autres celles de MM. Scheerer, Thompson et C. Gmelin conduisent également au rapport 1 : 1 : 4, et en admettant ce rapport je me trouve d'ailleurs en parfait accord avec M. Rammelsberg.

La composition de l'émeraude, en admettant la glucine parmi les bases à trois atomes d'oxygène, doit donc être représentée par la formule suivante :

$$Al^2O^3\,2SiO^3 + Gl^2O^3\,2SiO^3$$

(1) *Handworterbuch der Mineralogie,* tome I, page 89. — Premier supplément, page 22 ; deuxième supplément, page 24 ; cinquième supplément, page 66.

ou

$$Al\,Si^2 + Gl\,Si^2,$$

qui donne :

		Calculé.
4 équivalents de silice.......	184	67,2
1 équivalent d'alumine......	52	18,9
1 équivalent de glucine......	38	13,8
	274	99,9

§ II. — *Détermination de l'eau et de la matière organique.*

Des émeraudes, après avoir été pulvérisées, lavées à l'eau acidulée et desséchées à 120 degrés centigrades, ont été chauffées lentement et à des températures de plus en plus élevées jusqu'au rouge blanc, afin de déterminer la perte de poids qu'elles subissaient à ces diverses températures. Je me suis assuré ainsi, par des expériences plusieurs fois répétées, qu'après avoir été chauffées au rouge sombre elles ne perdaient plus de leur poids. La perte était environ de 2 pour 100.

J'ai dû chercher d'abord quelle était la matière qui produisait cette perte.

Bien que le fluor ne se volatilise pas au rouge sombre, je me suis assuré cependant qu'en traitant plusieurs grammes d'émeraude, dans un vase de platine avec de l'acide sulfurique, il ne se dégageait pas la moindre trace d'acide fluorhydrique. La perte ne pouvait donc provenir que de l'eau et peut-être d'une matière organique contenue dans les émeraudes et dont la nature de la gangue pouvait faire supposer la présence. L'analyse organique était le seul moyen de le constater.

Pour fixer la quantité d'eau et de matière organique contenues dans les émeraudes, j'ai exécuté les analyses séparées pour chacune de ces déterminations. Ces analyses ont été faites, l'une dans un courant d'oxygène et l'autre tantôt dans un courant d'hydrogène et tantôt dans un cou-

rant d'azote. L'appareil qui m'a servi pour ces expériences était à peu près le même que celui dont MM. Dumas et Stas ont fait usage dans leur grand travail sur la détermination du poids atomique du carbone par la combustion du diamant. Le gazomètre seulement n'était plus le même pour les deux analyses; il contenait, selon la nature de la matière qu'on voulait déterminer, soit de l'oxygène, soit de l'hydrogène ou de l'azote. Ces gaz étaient, bien entendu, parfaitement purs et privés d'humidité; des témoins, placés en avant du tube à combustion et dont le poids ne subissait aucun changement, m'en donnaient la certitude. L'appareil était composé d'un tube en porcelaine dont l'une des extrémités communiquait avec le gazomètre et l'autre avec les tubes destinés à recueillir l'eau et l'acide carbonique provenant de la combustion. Le tube en porcelaine, placé dans un fourneau à réverbère, est enduit extérieurement avec une terre réfractaire, afin de résister mieux à la température très-élevée à laquelle il est exposé pendant l'expérience; le même tube peut ainsi servir à un grand nombre d'analyses.

Le tube où s'opérait la combustion dans le courant d'oxygène contenait dans sa partie antérieure une colonne d'oxyde de cuivre tel qu'on l'emploie pour les analyses organiques et qui remplissait à peu près les deux tiers de sa longueur. Dans l'autre partie de ce tube se trouvait un petit chariot de platine dans lequel était placée la nacelle également en platine contenant la matière à analyser.

L'autre tube, qui servait pour le courant d'azote, était aussi en porcelaine; il était seulement d'un plus petit diamètre et ne renfermait à l'intérieur que le chariot et la nacelle en platine.

La nacelle en platine qui contenait les émeraudes pulvérisées, était placée avant l'expérience dans un tube en verre chauffé à 120 degrés centigrades, et dans lequel on faisait passer un courant d'air sec jusqu'à ce que le poids ne subissait plus aucune variation. Aussitôt que la nacelle était

tirée hors du tube, on l'enfermait dans un étui en verre, afin de la mettre à l'abri de l'humidité et d'empêcher l'augmentation du poids pendant les pesées; elle était ensuite placée immédiatement dans le tube en porcelaine, l'appareil étant disposé à l'avance pour opérer l'analyse.

Au commencement et à la fin de chaque analyse, on faisait passer un courant sec dans tout l'appareil, on prenait de nouveau le poids de la nacelle ainsi que des tubes dans lesquels l'eau et l'acide carbonique s'étaient condensés, on avait par conséquent tous les éléments nécessaires pour les calculs analytiques.

Voici les résultats obtenus :

I. $3^{gr},420$ d'émeraudes, d'une limpidité parfaite et d'une belle couleur verte, chauffées dans un courant d'oxygène, ont donné 0,073 d'eau et 0,44 d'acide carbonique. Le poids des émeraudes après la combustion était 3,349; la diminution était par conséquent de 0,071.

II. $3^{gr},045$ d'émeraudes provenant du même échantillon et chauffées dans un courant d'hydrogène ont donné 0,051 d'eau, les tubes à potasse n'avaient pas varié de poids. Après l'expérience, les émeraudes restées dans la nacelle pesaient 2,9945; la diminution de poids était ainsi de 0,0505.

III. $3^{gr},552$ d'émeraudes également très-limpides, mais d'une couleur plus pâle, chauffées dans un courant d'oxygène, ont donné 0,0685 d'eau et 0,027 d'acide carbonique. Le poids des émeraudes après la combustion était de 3,483; la diminution était par conséquent de 0,067.

IV. $4^{gr},877$ d'émeraudes, provenant du même échantillon, chauffées dans un courant d'oxygène, ont donné 0,1005 d'eau et 0,045 d'acide carbonique. Le poids des émeraudes après la combustion était 4,782; la diminution de poids était donc de 0,095.

V. $2^{gr},358$ d'émeraudes provenant du même échantillon, chauffées dans un courant d'azote, ont donné 0,039 d'eau, les tubes à potasse n'avaient pas varié. Le poids des émeraudes après l'expérience était de 2,319; la perte était donc de 0,039.

VI. 2^{gr},603 d'émeraudes d'une belle couleur verte, chauffées dans un courant d'oxygène, ont donné 0,056 d'eau et 0,030 d'acide carbonique. Les émeraudes après la combustion pesaient 2,550; la diminution de poids était de 0,053.

VII. 1^{gr},315 d'émeraudes provenant du même échantillon, chauffées dans un courant d'azote, ont donné 0,022 d'eau, les tubes à potasse avaient augmenté de 0,001. Le poids des émeraudes après l'expérience était de 1,293; la diminution correspondait ainsi à 0,022.

Ces nombres donnent, pour 100 parties d'émeraudes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Eau................	2,13	1,67	1,93	2,06	1,65	2,15	1,67
Acide carbonique......	0,35	»	0,21	0,25	»	0,31	»
	2,48	1,67	2,14	2,31	1,65	2,46	1,67
Perte subie par les émeraudes pendant l'expérience..........	2,08	1,66	1,90	1,95	1,65	2,04	1,67

En faisant abstraction de l'eau contenue dans les émeraudes, on a pour le carbone et l'hydrogène, représentant la matière organique, le rapport suivant :

	I.	III.	IV.	VI.
Carbone....	0,09	0,06	0,07	0,08
Hydrogène.	0,05	0,03	0,04	0,05

Ces nombres indiquent une petite variation dans les proportions relatives de carbone et d'hydrogène obtenues dans ces analyses; mais cette différence, d'ailleurs insignifiante, est très-facile à expliquer. D'après mes expériences, je suis conduit, en effet, à admettre que la couleur verte des émeraudes est due à la matière organique qu'elles renferment; or la petite variation dans la quantité de carbone et d'hydrogène résultant de mes analyses correspond précisément à la couleur plus ou moins foncée des divers échantillons d'émeraudes sur lesquels j'ai opéré.

Bien qu'il n'ait pas été possible de déterminer si la ma-

tière organique renfermée dans les émeraudes contient de l'oxygène, il paraît néanmoins peu probable qu'elle en contienne. La nature de la gangue dans laquelle se trouvent les émeraudes fait supposer, en effet, que la matière organique qu'elles renferment est réellement un carbure d'hydrogène.

Il résulte par conséquent, en prenant la moyenne de ces analyses, que les émeraudes renferment :

	En centièmes.
Eau..................	1,66
Matière organique.....	0,12
Matière minérale......	98,22
	100,00

§ III. — *Analyses du calcaire.*

Le calcaire de Muso est noir avec des veines blanches, contenant, en outre des émeraudes, une certaine quantité de pyrite et dont la proportion en argile est très-variable.

Les deux échantillons de calcaire qui ont été soumis à l'analyse avaient été pris sur la mine à des époques et sans doute à des places très-différentes ; car, au point de vue de leur composition en argile, ils n'ont aucun rapport entre eux. Le premier échantillon recueilli par moi-même et ne contenant aucune émeraude visible à l'œil nu, était fusible au rouge vif en un verre brun foncé, ce qui indique une quantité très-considérable de silice, comme le prouve d'ailleurs l'analyse qui en a été faite. Le second échantillon, au contraire, qui était très-riche en grosses et en petites émeraudes, ne contenait que 8,6 pour 100 d'argile, proportion insuffisante pour lui procurer une aussi grande fusibilité. Il faut en conclure que, pour le calcaire de Muso, la composition des bancs et des veines est loin d'être toujours la même, ce qui s'observe d'ailleurs dans toutes les localités

où on exploite les calcaires argileux destinés à la fabrication des chaux hydrauliques et des ciments.

L'analyse brute de la matière a été faite par le procédé suivant :

On a chauffé le calcaire dans un creuset de platine à la lampe-forge jusqu'à fusion complète de la matière, qui s'est opérée facilement en donnant un verre brun foncé.

Il y a eu en eau, soufre, acide carbonique et matières organiques une perte de 31 pour 100.

Le verre ainsi obtenu, pulvérisé grossièrement, a été attaqué par l'acide nitrique dilué jusqu'à dissolution complète, et la liqueur, qui s'est prise en masse par suite de la présence d'une grande quantité de silice, a été évaporée à sec et calcinée doucement sur le bain de sable jusqu'à l'apparition des vapeurs nitreuses. Reprise par l'eau chargée de nitrate d'ammoniaque, la masse a laissé dégager un peu d'ammoniaque et s'est dissoute en partie avec une faible coloration jaune qui démontre la présence du chromate de chaux formé au contact de l'oxyde de chrome et du nitrate de chaux. Mais la quantité de chrome ainsi accusée était tellement faible, qu'il a été impossible de la doser dans les opérations ultérieures.

1°. La portion dissoute dans le nitrate d'ammoniaque (1) après le lavage complet de la substance insoluble restée dans la capsule de platine a été additionnée de l'oxalate d'ammoniaque qui a précipité la chaux, puis évaporée à sec dans un vase de platine, et le résidu chauffé en présence d'un excès d'acide oxalique s'est trouvé contenir de la magnésie, des traces de manganèse et des alcalis, principalement de la soude. Traité par l'eau bouillante, il a cédé son carbonate de soude qui a été dosé à l'état de chlorure de

(1) On a eu soin avant de décanter d'ajouter à la liqueur un peu d'ammoniaque pour prévenir l'entraînement de la glucine par les sels ammoniacaux, au risque de précipiter un peu de chaux.

sodium. Le chlorure de platine y a décelé des traces de potassium. La partie insoluble dans l'eau a été mise en digestion avec une solution chaude de nitrate d'ammoniaque, la magnésie a été ainsi dissoute, puis évaporée, calcinée et pesée. Une petite quantité de matière insoluble dans le nitrate consistait en oxyde de manganèse qu'on a dosé à l'état d'oxyde rouge.

2°. Les portions insolubles restées dans la capsule de platine après le traitement par le nitrate d'ammoniaque et l'ammoniaque contenait la silice, l'alumine, le sesquioxyde de fer et la glucine. La digestion avec l'acide nitrique a enlevé toutes les bases et laissé de la silice qui, après le lavage, a été calcinée et pesée avec les précautions nécessaires pour éviter l'absorption de l'humidité atmosphérique.

Les liqueurs contenant l'alumine, la glucine et le sesquioxyde de fer ont été évaporées dans un creuset de platine, calcinées et pesées. Introduites dans une nacelle et dans un tube de platine, et traitées successivement par l'hydrogène et l'acide chlorhydrique gazeux, elles ont perdu le sesquioxyde de fer à l'état de protochlorure sublimé, qui a été dosé au moyen de la perte subie par le mélange. On a recherché dans le résidu une très-petite quantité de chaux qui y restait à cause de l'insuffisance des lavages et qui s'y trouvait à l'état de chlorure de calcium, elle a été enlevée par un simple lavage et dosée à l'état de chaux caustique après précipitation par l'oxalate d'ammoniaque.

La nacelle de platine ne contenait donc plus que de l'alumine et de la glucine qui ont été redissoutes par le bisulfate de potasse fondu, puis précipitées par l'ammoniaque, bien lavées et enfin mises en digestion pendant plusieurs jours avec une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque. Par l'évaporation de la liqueur, la glucine a été précipitée, puis pesée après la calcination.

Vingt grammes de ce calcaire traités de la même ma-

nière, mais en négligeant toutes les substances autres que la glucine, ont donné 108 milligrammes de cette terre.

Il ne faut cependant pas conclure de cette analyse que la glucine ainsi obtenue est due à la roche elle-même. M. de Senarmont, qui a bien voulu examiner ce calcaire sous le microscope, a trouvé, en effet, qu'il était parsemé de petits cristaux présentant tous les caractères des émeraudes. C'est là un fait qui, sous le rapport minéralogique, ne manque pas d'offrir un certain intérêt.

Pour bien déterminer l'état dans lequel se trouvent toutes les matières dans la gangue de l'émeraude, on a fait encore les essais suivants :

Le calcaire finement pulvérisé a été laissé en digestion à la température de l'ébullition pendant cinq ou six heures avec une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque jusqu'à cessation complète de dégagement de carbonate d'ammoniaque. On a dissous ainsi tous les carbonates terreux et le carbonate de protoxyde de manganèse qu'on a dosés par les procédés déjà décrits.

Le résidu consistait en une argile noirâtre où on apercevait de petits cristaux de pyrites brillant au soleil, mais en petite quantité. Ce résidu, desséché à l'air et à la température ordinaire, a été pesé afin d'en déterminer la proportion, puis ensuite traité par l'acide hypochloreux qui a dissous la pyrite et brûlé la matière organique avec dégagement d'acide carbonique. La liqueur, bien dépouillée d'acide hypochloreux par l'ébullition, a été filtrée et traitée par du chlorure de barium acide ; on a obtenu ainsi du sulfate de baryte qui a été pesé, après avoir été calciné avec toutes les précautions nécessaires pour empêcher la formation du sulfure de barium et expulser tout le chlorure de barium entraîné.

En résumé, ce calcaire, très-complexe par sa composition, a donné à l'analyse les résultats suivants :

Carbonate de chaux	47,8
Carbonate de magnésie	16,7
Carbonate de protoxyde de manganèse	0,5
Silice	24,4
Alumine	5,5
Glucine	0,5
Sesquioxyde de fer	2,6
Pyrite	0,6
Alcali	2,6
	101,2

Pour éviter d'introduire dans les matières de l'analyse la glucine qui se trouve dans les émeraudes microscopiques dispersées dans la roche, on a fait une analyse séparée pour la glucine en dissolvant 35gr,5 de ce calcaire dans l'acide chlorhydrique faible, qui n'attaque pas du tout l'émeraude elle-même.

La solution acide dans laquelle on a introduit un peu d'acide nitrique, a été précipitée à l'ébullition par l'ammoniaque, qui a séparé avec un peu de chaux et de magnésie l'alumine, la glucine et le sesquioxyde de fer. Le précipité redissous dans l'acide nitrique a été précipité une seconde fois pour enlever la chaux et la magnésie constamment entraînées en pareil cas, et enfin on l'a mis en digestion pendant une quinzaine de jours avec une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque très-alcaline qui s'est chargée de la glucine. L'ébullition de la liqueur a déterminé la précipitation de la glucine, qui a été calcinée et pesée.

En reprenant cette glucine par les acides, elle s'est dissoute avec facilité et a présenté tous les caractères de cette terre. Cependant elle contenait encore des traces de fer qui ont été dosées à l'état de sesquioxyde, après dissolution dans l'acide chlorhydrique mélangé d'acide tartrique, saturation par l'ammoniaque et précipitation par le sulfhydrate d'ammoniaque, et enfin calcination dans un creuset de pla-

tine. On a trouvé ainsi 18 milligrammes de glucine dans le calcaire et représentant les 5 dix-millièmes du poids de la roche.

On a constaté dans la dissolution qui contenait la chaux la présence d'une grande quantité de magnésie, d'alcali et d'acide sulfurique.

La portion insoluble dans l'acide chlorhydrique représentait 8,6 pour 100 du poids du calcaire et contenait, outre l'argile colorée par les matières organiques, un certain nombre de petites émeraudes d'un poids variable et enfin de la pyrite en cristaux très-visibles.

En résumé, d'après l'ensemble des faits consignés dans ce Mémoire, je me crois fondé à conclure :

1°. Que dans la composition de l'émeraude la quantité d'oxygène des bases est à la quantité d'oxygène de la silice comme le rapport 1 : 1 : 4.

2°. Que l'émeraude renferme dans sa constitution une certaine quantité d'eau et une substance organique qui semble être un carbure d'hydrogène.

3°. Que la formation des émeraudes a dû se faire par voie humide.

Enfin n'ayant trouvé dans mes analyses qu'une trace d'oxyde de chrome, il me semble difficile d'admettre, comme on l'a fait jusqu'à présent, que la couleur verte de l'émeraude est due à cet oxyde.

On peut juger, en effet, du pouvoir colorant de l'oxyde de chrome par la teinte que cet oxyde communique à l'*ouwarovite :* ce grenat chromifère renferme, d'après les analyses de M. Damour (1), 23,5 pour 100 d'oxyde de chrome, et il possède la même couleur que l'émeraude elle-même, qui n'en contient au plus que des dix-millièmes.

En réfléchissant maintenant à ce fait, qu'on peut chauffer l'ouwarovite au chalumeau sans qu'elle perde ni sa couleur

(1) *Annales des Mines,* tome IV, 4e série, page 115.

ni sa transparence, tandis que l'émeraude devient incolore et opaque au rouge sombre, qu'elle contient une matière organique qui a été dosée, que le pouvoir tinctorial de certaines matières organiques, par exemple de la chlorophylle, est excessivement prononcé, il me semble assez plausible d'admettre que c'est dans la matière organique que réside la cause de la coloration verte des émeraudes.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES SUR LES FIGURES D'ÉQUILIBRE D'UNE MASSE LIQUIDE SANS PESANTEUR ;

Par M. J. PLATEAU.

QUATRIÈME SÉRIE (1).

Figures d'équilibre de révolution autres que la sphère et le cylindre.

La série précédente (2) ayant complété l'étude théorique de la veine liquide, je reviens, dans la série actuelle, aux masses liquides sans pesanteur, et je poursuis l'examen des figures d'équilibre de révolution.

Je rappelle d'abord qu'en désignant par R et R′ les deux rayons de courbure principaux en un même point de la surface libre d'une masse liquide sans pesanteur et par C une constante, l'expression de la condition générale à laquelle cette surface doit satisfaire dans l'état d'équilibre est $\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} = C$, expression dans laquelle les rayons R et R′ sont positifs quand ils sont dirigés à l'intérieur de la masse liquide, et négatifs quand il sont dirigés à l'extérieur.

(1) *Mémoires de l'Académie de Bruxelles,* tome XXXI.

(2) Pour les analyses de la deuxième et de la troisième série, voir ces *Annales,* année 1850, tome XXX, page 203, et année 1857, tome L, p. 97.

On sait que, dans les surfaces de révolution, l'un des rayons R et R′ est le rayon de courbure de la ligne méridienne au point que l'on considère, et que l'autre est la portion de la normale comprise entre ce point et l'axe de révolution, ou, comme on le dit plus simplement, la normale en ce même point. D'après cela, afin d'éviter toute ambiguïté, je remplace les lettres R et R′ par les lettres M et N, dont la première rappelle qu'elle désigne celui des deux rayons de courbure principaux qui appartient à la ligne méridienne, et dont la seconde rappelle de même qu'elle désigne celui qui constitue la normale. Avec cette notation, l'équation de l'équilibre est conséquemment

$$\frac{1}{N} + \frac{1}{M} = C.$$

Les géomètres n'ignorent pas que l'on peut mettre les quantités M et N sous la forme différentielle; ainsi transformée, l'équation ci-dessus est complétement intégrable par les fonctions elliptiques, de telle sorte qu'on peut en déduire les formes des lignes méridiennes qu'elle représente, et c'est ce dont M. Beer vient de s'occuper dans un Mémoire où il me fait, pour la seconde fois, l'honneur d'appliquer le calcul aux résultats de mes expériences : en outre une propriété trouvée par M. Delaunay à l'aide du calcul, et démontrée depuis géométriquement par M. Lamarle, permet d'atteindre le même but sans recourir aux fonctions elliptiques. Je me propose de parler dans une autre série de ces ressources de l'analyse et de la géométrie; mais, dans la série actuelle, j'arrive aux formes des lignes méridiennes, à toutes leurs modifications et à tous leurs détails, en m'appuyant sur l'expérience et en m'aidant du simple raisonnement appliqué à la relation que l'équation de l'équilibre établit entre le rayon de courbure et la normale. Ce travail, dans lequel l'expérience et la théorie marchent toujours

côte à côte, peut, de plus, être considéré comme une vérification de cette dernière.

Je commence par démontrer ce principe, que, parmi les figures d'équilibre de révolution, la sphère est la seule dont la ligne méridienne rencontre l'axe; on peut y ajouter le plan, qui est la limite des sphères.

Pour cela, je fais d'abord remarquer que la ligne méridienne d'une surface satisfaisant à l'équation générale ci-dessus ne peut atteindre l'axe que suivant une direction perpendiculaire à celui-ci; car si elle le coupait obliquement ou si elle lui était tangente, la normale N serait nulle au point d'intersection ou de contact, et, conséquemment, la quantité $\frac{1}{M} + \frac{1}{N}$ qui pour l'équilibre doit être constante, deviendrait infinie en ce point, tandis qu'elle serait finie dans les points voisins.

Je suppose donc une courbe non circulaire aboutissant perpendiculairement à l'axe : j'imagine qu'à partir du point situé sur ce dernier, la courbure aille d'abord en augmentant, et je prends, toujours à partir de l'axe, un petit arc de cette courbe, dans toute la longueur duquel la courbure demeure croissante; enfin, par les deux extrémités de cet arc, je fais passer un arc de cercle ayant son centre sur l'axe. Si l'on réfléchit à cette construction, on en déduira aisément les conséquences suivantes : 1°. Puisque l'arc de courbe et l'arc de cercle quittent tous deux l'axe suivant la même direction, et, après s'être immédiatement séparés, se rejoignent à leur autre extrémité, il s'ensuit que la courbure du premier commence par être inférieure à celle de l'arc de cercle, et lui devient ensuite supérieure; au point où les deux arcs se rejoignent, le rayon de courbure M de l'arc de courbe est donc moindre que le rayon de l'arc de cercle, et il en est de même de la normale N, car elle est évidemment moins oblique à l'axe que ce rayon. 2°. Si l'on prend respectivement, sur l'arc de courbe et sur l'arc de

cercle, à partir du point situé sur l'axe, deux portions égales en longueur et assez petites pour qu'à l'extrémité de la première la courbure n'ait pas encore cessé d'être inférieure à celle de l'arc de cercle, la normale N correspondante à cette extrémité sera évidemment plus longue que le rayon de l'arc de cercle; enfin, à cause de l'infériorité de la courbure, le rayon de courbure M sera aussi, en ce même point, plus grand que le rayon de l'arc de cercle. Mais sur un arc de courbe ainsi placé, le rayon de courbure et la normale étant dirigés dans le même sens, et, par suite, étant de même signe, la quantité $\frac{1}{M} + \frac{1}{N}$ serait, en vertu de ce qui vient d'être dit, plus grande au point où cet arc rejoint l'arc de cercle qu'en un point très-voisin de l'axe, ce qui est incompatible avec la condition de l'équilibre. Si l'on suppose que la courbure aille en décroissant à partir de l'axe, le même mode de raisonnement montrera que la quantité $\frac{1}{M} + \frac{1}{N}$ serait plus petite au point où l'arc de courbe rejoint l'arc de cercle qu'en un point très-voisin de l'axe.

L'équilibre n'est donc possible que si la courbure est constante et si en même temps la ligne méridienne aboutit à l'axe normalement; en d'autres termes, cette ligne ne peut être qu'une circonférence de cercle ayant son centre sur l'axe ou, dans le cas d'un rayon infini, une droite perpendiculaire à l'axe; donc enfin la figure engendrée est nécessairement une sphère ou un plan.

Il suit de ce principe que les lignes méridiennes des autres figures d'équilibre doivent se prolonger à l'infini, ou bien se fermer en dehors de l'axe; nous verrons que la première de ces deux conditions est seule remplie.

Ces points établis, je passe à la recherche des lignes en question. Un cylindre en fer ayant, par exemple, 15 centimètres de longueur et 2 de diamètre est maintenu horizon-

talement à une certaine hauteur dans le mélange alcoolique, et l'on y fait adhérer une masse d'huile d'un volume convenable. Cette masse s'étend sur la surface du cylindre de manière à envelopper une portion de la longueur de celui-ci, et se façonne en une figure de révolution dont la ligne méridienne, convexe en son milieu, change le sens de sa courbure en approchant de ses deux extrémités, pour devenir, en ces points, tangente à la génératrice du cylindre (1).

On obtient la même figure entièrement formée d'huile, c'est-à-dire sans portion de cylindre solide engagée dans son intérieur, en attachant une masse d'huile d'abord en excès à deux disques verticaux de même diamètre que le cylindre ci-dessus et placés, en regard l'un de l'autre, à une distance égale à la longueur de la figure réalisée sur ce cylindre, puis enlevant du liquide au moyen de la petite seringue, jusqu'à ce que les éléments extrêmes de la ligne méridienne paraissent horizontaux ; mais l'expérience est d'une réussite moins facile que par le premier procédé.

Il est bien entendu que cette expérience et toutes celles qui suivront doivent également s'effectuer au sein du mélange alcoolique, et qu'il faut employer les précautions indiquées dans la première et dans la deuxième série pour amener les deux liquides à avoir la même densité et à ne plus exercer d'action chimique sensible l'un sur l'autre.

La ligne méridienne complète ne pouvant se terminer de la sorte, la figure précédente n'est qu'une figure partielle; je poursuis donc la ligne méridienne au delà des extrémités de cette même figure.

Je remarque d'abord que ces points extrêmes ne peuvent être des points d'inflexion. En effet, s'ils étaient tels, le

---

(1) M. Beer, dans le Mémoire mentionné plus haut, indique la même expérience comme moyen propre à vérifier l'un des résultats de ses calculs; mais je l'avais effectuée longtemps auparavant.

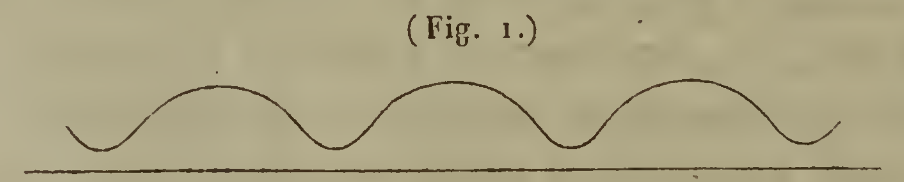
rayon de courbure y serait infini, et l'équation de l'équilibre s'y réduirait à $\frac{1}{N} = C$; or la courbe présente, comme on l'a vu, entre son sommet et les points dont il s'agit, deux points d'inflexion, pour lesquels, par conséquent, l'équation se réduit en réalité à $\frac{1}{N} = C$; il faudrait donc que les normales aux deux premiers points fussent égales à celles qui partent de ces derniers, ce qui est évidemment impossible, d'après les positions respectives de ces deux couples de points et les directions des normales. J'ai supposé, à la vérité, qu'en un point d'inflexion le rayon de courbure est nécessairement infini, et l'on n'ignore pas qu'il peut aussi être nul; mais, dans nos lignes méridiennes, l'annulation du rayon de courbure est inadmissible; car, au point où elle aurait lieu, elle rendrait infinie la quantité $\frac{1}{M} + \frac{1}{N}$. Au delà des extrémités de la figure partielle, notre courbe garde donc une courbure de même sens qu'en deçà, c'est-à-dire une courbure concave vers l'extérieur, et les points qui ocupent ces extrémités sont des minima de distance à l'axe.

Cela posé, je prends, à partir de l'un de ces points minima et sur le prolongement de la courbe, un arc assez petit pour que, dans toute sa longueur, la courbure aille toujours en augmentant ou toujours en diminuant, et je prends sur la courbe, à partir du même point, mais en deçà, un arc de même longueur. Sur ces deux petits arcs, le rayon de courbure et la normale ont partout des directions opposées, de sorte que la quantité $\frac{1}{M} + \frac{1}{N}$ constitue une différence, et ainsi ne peut demeurer constante que si, d'un point à un autre, M et N augmentent tous deux à la fois ou diminuent tous deux à la fois; or si l'on imagine que, dans celui des deux petits arcs qui prolonge la courbe, la cour-

bure aille en croissant, ou qu'elle aille en décroissant moins que sur l'autre petit arc, un peu d'attention fera voir qu'à l'extrémité du premier le rayon de courbure sera plus petit, mais la normale plus grande, qu'à l'extrémité du second; si l'on suppose, au contraire, qu'au delà du point minimum la courbure décroisse plus rapidement qu'en deçà, on trouvera qu'à l'extrémité du premier petit arc le rayon de courbure sera plus grand et la normale plus petite qu'à l'extrémité du second.

Ainsi la constance de la quantité $\frac{1}{M} + \frac{1}{N}$ exige l'identité ou plutôt la symétrie absolue des deux petits arcs; mais cette symétrie entraîne celle de toute la portion de la courbe située au delà du point minimum avec la portion située en deçà; celle-ci se reproduit conséquemment une première fois, puis, par les mêmes raisons, une seconde, une troisième, et ainsi de suite; et comme le même raisonnement s'applique à l'autre extrémité de la figure liquide réalisée, la reproduction successive de la portion dont il s'agit a lieu pareillement de ce côté. La ligne méridienne complète est donc une courbe ondulée courant indéfiniment le long de l'axe, dont elle s'éloigne et se rapproche périodiquement de quantités égales (*fig.* 1), et la figure engendrée se com-

(Fig. 1.)



pose d'une suite indéfinie de renflements égaux alternant avec des étranglements égaux. Pour abréger le langage, je nomme cette figure l'*onduloïde*, d'après la forme de sa ligne méridienne.

Si, dans l'expérience avec le cylindre solide, on donne un plus grand diamètre à ce dernier, la masse d'huile demeurant la même, cette masse s'étend davantage sur la sur-

face solide; ses courbures méridiennes s'affaiblissent, et cela d'autant plus que le cylindre est plus gros. Je conclus de là que l'onduloïde est susceptible de varier de forme entre certaines limites, et que l'une de ces limites est la forme cylindrique.

Si l'on prend au contraire des cylindres solides plus minces, la masse d'huile demeurant encore la même, les variations se montrent en sens opposé, c'est-à-dire que la masse s'étend moins dans la direction de l'axe, et que ses courbures méridiennes augmentent; on constate ainsi que la seconde limite des variations de l'onduloïde complet est une suite indéfinie de sphères égales qui se touchent sur l'axe.

Chacune de ces expériences réalise la portion de l'onduloïde complet comprise entre le milieu d'un étranglement et celui de l'étranglement suivant, de sorte que la figure d'huile se compose d'un renflement entier adjacent à deux demi-étranglements. J'ai réalisé aussi une portion d'onduloïde formée d'un étranglement entier entre deux portions de renflements: pour cela, j'attache une masse d'huile suffisante à deux anneaux solides verticaux, de 7 centimètres de diamètre, placés en regard l'un de l'autre et séparés par un intervalle de 11 centimètres; j'absorbe alors graduellement du liquide, et la figure devient bientôt cylindrique, avec des bases convexes, puis se creuse de plus en plus en son milieu. En agissant avec précaution, je parviens, sans que la figure perde sa stabilité, à réduire le diamètre du milieu de l'étranglement à 27 millimètres Quant aux bases de la figure, elles demeurent convexes. Je remarque que cette expérience nous fait assister aux variations de l'onduloïde à partir du cylindre même, c'est-à-dire de l'une des limites dont j'ai parlé.

On ne réussit pas à réaliser des portions d'onduloïde plus étendues que celles dont il a été question dans ce qui précède; d'où je conclus que l'onduloïde a, comme le cylindre, une limite de stabilité.

Je reprends les expériences avec le cylindre solide. Si, le diamètre de celui-ci restant le même, on augmente progressivement la masse d'huile, la figure liquide prend à la fois de plus en plus de longueur et de plus en plus d'épaisseur équatoriale. Dans ce genre de variation, la distance minima à l'axe ne change pas, puisque c'est le rayon du cylindre solide; mais, au point de la ligne méridienne le plus éloigné de l'axe, c'est-à-dire à l'équateur de la figure réalisée, le rayon de courbure et la normale vont l'un et l'autre en croissant. Or supposons que chaque fois que l'on a ajouté une nouvelle quantité d'huile à la masse, on ramène au même endroit l'une des extrémités de celle-ci, l'extrémité gauche par exemple, de manière que l'extrémité droite recule seule. Si, par la pensée, on porte ces variations à leur limite, on voit sans peine qu'alors tous les étranglements de la ligne méridienne complète se seront éloignés à l'infini, ou, en d'autres termes, auront disparu, à l'exception de celui qui correspond à l'extrémité gauche de la figure d'huile, et que cette ligne méridienne sera réduite à une courbe à deux branches infinies analogues à la parabole, ayant son sommet tourné vers l'axe de révolution et son axe de symétrie perpendiculaire à ce dernier.

Il est d'ailleurs facile de déterminer la nature de cette courbe; en effet, à mesure que l'on rend plus grand le volume de la masse d'huile, le rayon de courbure et la normale correspondante à l'équateur du renflement, vont, comme je l'ai dit, en augmentant, et l'on comprend qu'ils deviennent infinis en même temps que ce volume; à cette limite donc, la quantité $\frac{1}{M}+\frac{1}{N}$, qui est constante dans toute l'étendue de la ligne méridienne, est égale à 0; mais de là on tire la relation $M=-N$, qui montre qu'en chaque point de la courbe le rayon de courbure est égal et opposé à la normale; or, il est bien connu des géomètres que la seule courbe qui jouisse de cette propriété est la *chaînette*

Il résulte de là que les variations de l'onduloïde ont une troisième limite et que cette limite est une nouvelle figure d'équilibre, dont la ligne méridienne est une chaînette ayant son sommet tourné vers l'axe de révolution et le rayon de courbure de ce sommet égal et opposé à la distance comprise entre celui-ci et l'axe. J'appelle cette figure le *caténoïde,* aussi d'après la forme de sa ligne méridienne.

Dans la dernière expérience rapportée plus haut, on n'arrive au caténoïde qu'en étendant l'opération par la pensée; mais on réalise aisément, de la manière suivante, une portion de cette nouvelle figure : on forme d'abord un cylindre entre deux anneaux solides dont la distance n'excède pas les $\frac{2}{3}$ du diamètre, puis on enlève graduellement du liquide à la masse; alors, tandis que la portion comprise entre les anneaux se creuse en un étranglement de plus en plus profond, on voit les bases perdre peu à peu leur convexité et devenir enfin tout à fait planes. Or, dans cet état de la figure d'huile, on a, sur les bases, $\frac{1}{M}+\frac{1}{N}=0$, car, en considérant le plan comme une surface de révolution, le rayon de courbure et la normale y sont évidemment infinis en chaque point; mais l'équilibre exige que la quantité $\frac{1}{M}+\frac{1}{N}$ ait la même valeur sur toute la surface de la figure réalisée; on aura donc aussi, sur l'étranglement, $\frac{1}{M}+\frac{1}{N}=0$, ce qui est, comme nous venons de le voir, le caractère du caténoïde.

Je montre, dans le Mémoire, que tant que les bases n'ont point perdu toute leur courbure, l'étranglement appartient à l'onduloïde; cette expérience nous rend donc témoin des variations d'une portion d'onduloïde, à partir du cylindre jusqu'au caténoïde.

Si l'écartement des anneaux est notablement inférieur aux $\frac{2}{3}$ du diamètre, s'il n'est, par exemple, que la moitié ou

le tiers de ce diamètre, et qu'après être arrivé aux bases planes, on continue à absorber de l'huile, on voit les bases se creuser et devenir d'autant plus concaves qu'on enlève plus de liquide, en même temps que l'étranglement s'approfondit davantage. L'étranglement alors ne fait plus partie ni du caténoïde ni de l'onduloïde, et appartient conséquemment à une figure nouvelle, dont il faut étudier la ligne méridienne.

Ce qui précède relativement à la sphère, à l'onduloïde et au caténoïde donne une idée suffisante de la nature des raisonnements que j'applique à l'équation de l'équilibre; je me bornerai ici, quant à la nouvelle figure, aux indications sommaires qui suivent.

Je fais remarquer d'abord que le raisonnement par lequel j'établis, dans le cas de l'onduloïde, la parfaite symétrie de la ligne méridienne des deux côtés d'un minimum de distance à l'axe, est également vrai pour un minimum appartenant à toute autre figure d'équilibre, et conséquemment pour celui de l'arc méridien de l'étranglement actuel, ce que confirme, du reste, l'aspect de cet étranglement. De là résulte que la courbe complète a un axe de symétrie perpendiculaire à l'axe de révolution et passant par le milieu de l'étranglement, et qu'ainsi tout ce qu'elle présente d'un côté du premier de ces axes, elle le présente symétriquement de l'autre côté.

Poursuivant ensuite l'arc méridien au delà des anneaux, je montre qu'il passe par deux points où ses éléments sont parallèles à l'axe de symétrie ci-dessus, et je vérifie cette déduction au moyen d'une masse d'huile comprise non plus entre deux anneaux, mais entre deux disques, dont l'écartement n'excède pas le tiers environ du diamètre : en enlevant graduellement de l'huile, on finit par rendre l'arc méridien tangent, en ses deux extrémités, aux plans des disques.

Je démontre alors que la courbe prolongée au delà de ces

points revient vers l'axe de symétrie, en un point duquel ses deux branches se coupent en formant ainsi un nœud.

Je réalise la portion de la figure engendrée par ce nœud entier; mais, avant de décrire l'expérience, je rappelle un principe démontré dans ma deuxième série, savoir que, lorsqu'une surface satisfait à la condition générale de l'équilibre, il est indifférent que le liquide soit situé d'un côté ou de l'autre de cette surface. Dans les deux dernières expériences que nous venons d'indiquer, le liquide est situé du côté de la convexité de l'arc méridien, de sorte que la portion de la figure qui serait, dans cette même condition, engendrée par le nœud entier, se trouverait en creux dans l'intérieur de l'huile; or, d'après le principe ci-dessus, on peut aussi bien supposer l'huile dans la concavité de la courbe, ce qui donnerait en relief la portion engendrée par le nœud, et c'est en cet état que la réalise l'expérience suivante.

On forme d'abord, dans un anneau en fil de fer, une lentille liquide bi-convexe, ce qui s'obtient en engageant l'anneau dans une sphère d'huile d'un diamètre suffisant, puis enlevant du liquide. Lorsque, par l'absorption graduelle, l'épaisseur de la lentille est réduite au sixième environ du diamètre de l'anneau, on perce cette lentille en son milieu par un moyen que j'indique dans le Mémoire, l'huile se façonne alors en une figure annulaire dont la ligne méridienne est arrondie du côté de l'axe de révolution et forme une pointe à l'anneau solide : c'est la ligne méridienne de notre nœud.

Seulement la figure liquide ainsi obtenue ne persiste que pendant quelques secondes, ce qui montre qu'elle est à sa limite de stabilité : on la voit bientôt se déformer et enfin se désunir d'un côté.

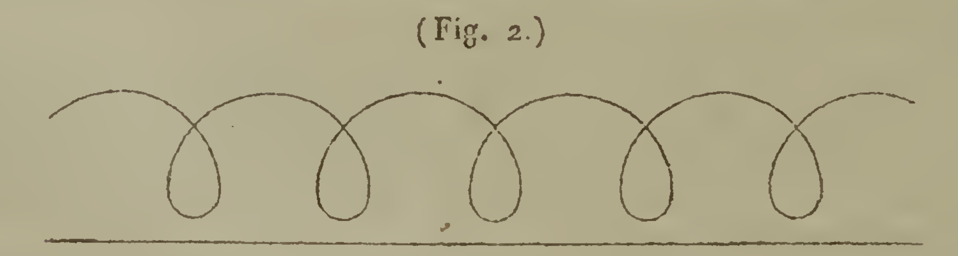
Cherchant ce que deviennent les branches de la courbe après s'être coupées à la pointe du nœud, je trouve que chacune d'elles conserve le sens de sa courbure et va passer

par un maximum de distance à l'axe de révolution, puis revient vers cet axe, en formant ainsi un arc convexe vers l'extérieur. Je réalise la portion engendrée par cet arc en comprenant une masse d'huile entre deux disques, la rendant d'abord cylindrique, puis rapprochant par degrés l'un des disques de l'autre : la figure liquide devient alors bombée, et, sa convexité méridienne allant en augmentant à mesure que l'écartement des disques diminue, elle passe par une portion de sphère, après quoi elle constitue successivement les figures engendrées par une partie de l'arc dont il s'agit, puis par cet arc entier, et enfin par un arc plus étendu de la ligne méridienne complète. Seulement ces arcs successifs appartiennent à des cas différents de la figure d'équilibre.

Je fais voir, en outre, que l'arc en question est, comme le montre d'ailleurs l'aspect des figures produites, parfaitement symétrique de part et d'autre de son milieu, et qu'ainsi la courbe a encore un axe de symétrie passant par ce point et perpendiculaire à l'axe de révolution.

De là il faut conclure évidemment que notre arc, qui vient d'un nœud, aboutit à un second nœud identique au premier, que ce second nœud est suivi de la même manière d'un troisième, et ainsi de suite indéfiniment. La ligne méridienne complète se compose donc d'une suite indéfinie de nœuds égaux reliés par des arcs égaux, et rangés le long de l'axe de révolution (*fig.* 2). A cause de cette forme, j'ai donnée à la figure engendrée le nom de *nodoïde*.

(Fig. 2.)



Le nodoïde présente une particularité remarquable : c'est que, dans son état complet, il ne peut être conçu comme

formé par un liquide ; en effet, on reconnaît aisément, d'après l'aspect de la ligne méridienne, que les portions engendrées par les nœuds seraient engagées dans l'intérieur de la masse; mais on peut, ainsi que je l'ai fait, isoler soit ces mêmes portions, soit d'autres convenablement choisies.

En effectuant les expériences rapportées plus haut par lesquelles on réalise les portions dont il s'agit, on s'assure que le nodoïde est susceptible de variations, comme l'onduloïde. L'exemple suivant me fera mieux comprendre : dans l'expérience où l'on part d'une lentille bi-convexe, on peut, avant de percer celle-ci, en réduire considérablement l'épaisseur; alors l'ouverture que l'on y pratique s'élargit spontanément, et le nœud méridien présente une longueur beaucoup moindre et une pointe beaucoup plus obtuse. Ainsi, pour une distance constante de la pointe des nœuds de la ligne méridienne complète à l'axe de révolution, ces nœuds peuvent affecter des formes très-différentes.

En étudiant cet variations et leurs limites, j'arrive aux résultats suivants :

Dans un premier mode de variation, si l'on suppose, pour simplifier, que la distance entre les axes de symétrie des nœuds demeure constante, ces nœuds deviennent de plus en plus petits, leurs sommets marchent vers l'axe de révolution, et, en même temps, la courbure des arcs intermédiaires approche de plus en plus d'être circulaire, enfin les nœuds s'évanouissent, les points qui occupaient leurs sommets atteignent l'axe de révolution, et les arcs qui les relient constituent des demi-circonférences, de sorte que la figure engendrée est une suite indéfinie de sphères égales qui se touchent sur l'axe. Nous avons vu que cette suite de sphères est aussi l'une des limites des variations de l'onduloïde; elle forme donc un passage de l'onduloïde au nodoïde.

Dans un second mode de variation, si l'on imagine, également pour simplifier, que la longueur des nœuds, c'est-à-dire la distance de leur sommet à leur pointe, reste

invariable, la courbe s'éloigne de plus en plus de l'axe de révolution, ou, pour mieux dire, puisque c'est sur celle-ci que l'attention se porte, l'axe de révolution s'en éloigne de plus en plus; en même temps les nœuds s'élargissent et se rapprochent, puis empiètent les uns sur les autres, et tendent vers la forme circulaire; enfin, lorsque l'axe de révolution est à une distance infinie et conséquemment cesse d'exister, la ligne méridienne tout entière se trouve condensée en une seule circonférence, et la figure engendrée est un cylindre placé transversalement par rapport aux axes de révolution des nodoïdes dont il est la limite.

Dans un dernier mode de variation, si, toujours pour simplifier, on attribue une valeur constante à la distance des sommets des nœuds à l'axe de révolution, ces nœuds s'allongent, tandis qu'ils s'écartent les uns des autres, de telle manière que, si l'on en considère un en particulier et qu'on passe à la limite, tous les autres ainsi que les arcs intermédiaires sont transportés à l'infini, ou, en d'autres termes, ont disparu, et lui-même se trouve transformé en une courbe à deux branches infinies, courbe qui est encore une chaînette, placée comme celle dont j'ai déjà parlé; d'où il suit que la limite de ce troisième mode de variation est le caténoïde. Ainsi le caténoïde, qui constitue également l'une des limites de l'onduloïde, forme un second passage de cette dernière figure au nodoïde.

Les expériences indiquées dans cet article, jointes à d'autres qui sont décrites dans le Mémoire, épuisent tous les cas de réalisation entre deux anneaux ou deux disques égaux; si donc il y a encore une autre figure d'équilibre de révolution, elle doit être telle, qu'on ne puisse pas, dans ces conditions, en obtenir des portions isolées, ce qui exige évidemment que sa ligne méridienne ne présente aucun maximum ou minimum de distance à l'axe; et comme d'ailleurs elle ne peut couper celui-ci, elle doit partir d'un point situé à l'infini sur une asymptote parallèle à

ce même axe, et aller ensuite en s'éloignant toujours de ce dernier jusqu'à un second point situé également à l'infini. Cela posé, je remarque qu'au premier de ces deux points extrêmes le rayon de courbure est nécessairement infini et la normale finie, de sorte que l'équation de l'équilibre s'y réduit à $\frac{1}{N} = C$; or si la courbe avait quelque part un point d'inflexion, l'équation de l'équilibre s'y réduirait aussi à $\frac{1}{N} = C$, et il faudrait conséquemment que les normales respectivement correspondantes à ce point et au premier point extrême fussent égales entre elles, ce qui, on le comprend, est impossible. La courbe, si elle existe, doit donc, dans tout son parcours, tourner sa convexité vers l'axe, et dès lors on voit sans peine que son second point extrême sera infiniment éloigné de cet axe, et qu'ainsi la normale y sera infinie; mais il est clair que le rayon de courbure y sera de même infini, de manière que la quantité $\frac{1}{M} + \frac{1}{N}$ y sera égale à zéro; or on a vu qu'au premier point extrême cette quantité est finie; donc la condition de l'équilibre ne saurait être satisfaite.

Ainsi les seules figures d'équilibre de révolution sont la sphère, le plan, le cylindre, l'onduloïde, le caténoïde et le nodoïde.

Toutes ces figures, à l'exception de la sphère, ayant des dimensions infinies dans certains sens, il en résulte que, parmi les figures d'équilibre de révolution, il n'y a que la sphère qui puisse être réalisée à l'état complet avec une masse finie de liquide; aussi est-ce toujours la forme sphérique que prend une masse d'huile abandonnée librement au sein de mon mélange alcoolique.

NOTE

Sur un nouveau mode de préparation de l'acide propionique par l'action de l'acide carbonique sur un composé d'éthyle;

Par M. J.-A. WANKLYN.

Dans une série d'expériences faites sur la manière d'agir des métaux éminemment électropositifs à l'égard du zinc éthyle, j'ai obtenu, il y a quelque temps, des composés cristallins renfermant le métal employé uni à l'éthyle. Ces composés, qui feront prochainement l'objet d'un Mémoire détaillé, réagissent de la manière la plus énergique sur les substances contenant un élément électronégatif.

L'énergie électropositive de la combinaison de sodium est telle, que l'acide carbonique sec lui-même est décomposé par ce corps, avec dégagement de chaleur; le produit résultant est, comme il sera prouvé plus loin, du propionate de soude.

Je commencerai aujourd'hui par décrire les expériences faites avec l'acide carbonique et le nouveau corps contenant de l'éthyle et du sodium.

Le sodium éthyle (1) fut obtenu en faisant agir le sodium sur le zinc éthyle, ce qui donna lieu à un précipité de zinc métallique, et à la formation d'un composé cristallin, contenant du sodium éthyle et du zinc éthyle. Ce corps, qui se dissout promptement dans un excès de zinc éthyle, fut introduit dans un ballon disposé de manière à permettre le passage d'un gaz. En cherchant, par un courant d'acide carbonique, à dégager le composé cristallin du zinc éthyle adhérent, il se manifesta un grand dégagement de chaleur; le zinc éthyle fut distillé, et le contenu du ballon forma une

(1) Le sodium éthyle ne peut pas être obtenu par l'action du sodium sur l'iodure d'éthyle, comme c'est le cas avec le zinc éthyle.

masse solide, blanche et amorphe. Cette dernière faisait effervescence avec l'eau, en formant une solution qui traitée par l'acide sulfurique, répandait l'odeur d'acide propionique. Cette élévation de température et cette solidification n'étaient dues ni à l'action de l'oxygène libre, ni à l'humidité, car dans une expérience faite avec le même appareil, où l'hydrogène fut substitué à l'acide carbonique, on ne constata pas les mêmes effets que dans le cas précédent.

Différentes portions de sodium éthyle, préparé comme il a été dit au moyen du zinc éthyle, furent soumises à l'action de l'acide carbonique.

Dans un premier cas, le solide amorphe fut traité ainsi qu'il suit : On le mélangea avec de l'eau distillée et de l'acide sulfurique dilué et on soumit le tout à la distillation; le liquide recueilli fut distillé de nouveau pour faire disparaître les impuretés qui auraient pu s'introduire mécaniquement dans la première distillation. Le produit de la seconde distillation contenant l'acide pur dilué fut chauffé avec du carbonate de baryte, puis filtré et évaporé à siccité au bain-marie.

Le résidu cristallin complétement soluble dans l'eau fut ensuite séché dans un bain d'air à environ 130 degrés centigrades, jusqu'à ce qu'il ne perdît plus de son poids.

Le dosage de la baryte, fait en humectant le sel avec de l'acide sulfurique concentré, et ensuite en calcinant avec précaution pour détruire la matière organique et chasser l'excès d'acide sulfurique, a produit le résultat suivant :

$0^{gr},288$ de la substance ont donné 0,237 de sulfate de baryte. La substance contenait donc 48,38 pour 100 de barium. Le propionate de baryte contient 48,41 pour 100 de barium.

La masse amorphe provenant de la réaction de l'acide carbonique sur une autre portion de sodium éthyle fut traitée de la manière suivante :

D'abord avec de l'éther dont on avait bien constaté la pureté. L'objet de cette expérience était d'éviter les inconvénients d'une élévation de température qui se produit, lorsqu'on met tout d'un coup en contact avec l'eau le zinc éthyle adhérent au propionate de soude. Après avoir ajouté de l'eau, et expulsé l'éther en chauffant au bain-marie, on distilla comme précédemment avec de l'acide sulfurique dilué. Le produit distillé fut sursaturé de carbonate de soude et évaporé à siccité au bain-marie; et on essaya d'obtenir de l'acide propionique concentré, au moyen du sel de soude ainsi produit, en distillant avec de l'acide sulfurique concentré. Cette opération fut conduite avec soin dans un bain d'air chaud, les matières étant renfermées dans un petit ballon recourbé. Il ne se manifesta ni carbonisation ni dégagement d'acide sulfureux, et le produit distillé avait l'odeur de l'acide propionique. On en fit un sel d'argent, en se servant d'oxyde d'argent pur. Ce sel, qui forme des cristaux magnifiques, mais extrêmement légers, fut amené à la cristallisation en laissant refroidir lentement sa solution dans l'eau chaude. Les cristaux furent séparés de l'eau mère et séchés dans le vide.

I. $0^{gr},0466$ de la substance calcinée avec soin donnèrent 0,0272 d'argent métallique.

II. On fit brûler la substance, contenue dans une petite nacelle de platine, dans un courant d'air sec débarrassé d'acide carbonique. Les produits de la combustion furent placés sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, en un mot la disposition était exactement celle qui donne des résultats si remarquables dans les mains d'Hoffmann et d'autres chimistes.

Par ce traitement $0^{gr},0632$ de la substance donnèrent :

	gr
Acide carbonique......	0,0447
Eau.................	0,0154
Argent..............	0,0377

Je consigne ici mes résultats comparés à la composition du propionate d'argent :

Propionate d'argent.

	Calculé.		Trouvé.	
			I.	II.
C^6......	36	19,89		19,29
H^5......	5	2,76		2,71
O^4......	32	17,68		18,35
Ag......	108	59,67	58,4	59,65
	181	100,00		100,00

La réaction qui a lieu entre l'acide carbonique et le sodium éthyle peut donc être exprimée par la formule suivante :

Propionate de soude.

$$C^2O^4 + Na\,C^4H^5 = \left.\begin{matrix} C^2O^2\,C^4H^5 \\ Na \end{matrix}\right\} O^2.$$

Comme il ne peut y avoir aucun doute que des corps homologues donneraient des résultats semblables avec l'acide carbonique (que par exemple le *sodium méthyle* donnerait de l'acétate de soude), nous pouvons écrire la formule suivante comme exprimant d'une manière générale la réaction qui a été réalisée :

$$C^2O^4 + Na\,C^nH^{(n+1)} = \left.\begin{matrix} C^2O^2\,C^nH^{(n+1)} \\ Na \end{matrix}\right\} O^2.$$

On verra à la première inspection que nous venons d'effectuer une synthèse correspondant aux belles analyses bien connues de la série des acides gras volatils $\left.\begin{matrix} C^2O^2C^nH^{(n+1)} \\ H \end{matrix}\right\} O^2$, faites, il y a quelques années, par Kolbe.

En effet, dans son Mémoire de l'année dernière (1), ce chimiste distingué a prédit une réaction telle que celle-ci.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, page 265, mars 1857.

NOTE SUR LE MÉMOIRE DE M. MASSON RELATIF A LA CONSTITUTION DES COURANTS INDUITS DE DIVERS ORDRES;

PAR M. VERDET.

Le Mémoire sur la constitution des courants induits de divers ordres, que M. Masson a publié dans le dernier cahier de ces *Annales*, contient plusieurs assertions inexactes au point de vue historique, que je me crois fondé à relever.

Après avoir exposé l'opinion des physiciens qui ont considéré les courants induits d'ordre supérieur comme formés de deux systèmes de courants marchant en sens opposé, M. Masson ajoute qu'on a vainement essayé, en variant les moyens de recherche, de démontrer l'existence de ces deux systèmes, et qu'il l'a mise en évidence au moyen de l'action chimique que les courants dont il s'agit exercent sur l'eau acidulée. Je me permettrai de rappeler qu'il y a huit ans, en vue de résoudre la même question, j'ai étudié l'action chimique des courants induits d'ordre supérieur, et que j'ai obtenu des résultats entièrement semblables à ceux que M. Masson vient de reproduire. La Note où sont décrites mes expériences a été publiée dans ces *Annales* (1). Je conviens d'ailleurs qu'en substituant des fils de platine extrêmement fins aux fils de grosseur moyenne que j'avais employés, M. Masson a rendu les expériences plus faciles et plus promptes.

Plus loin, M. Masson décrit des expériences d'où il résulte que dans l'appareil d'induction connu sous le nom de Ruhmkorff, le courant secondaire direct et le courant secondaire inverse sont égaux en quantité, mais que la tension du premier est supérieure à la tension du second. Ces expériences ne diffèrent en rien d'essentiel de celles que M. Poggendorff a fait connaître dans un Mémoire sur les appareils d'induction que j'ai analysé dans ces *Annales* (2).

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIX, page 501.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLIV, page 375.

Enfin, en rappelant mon travail sur les phénomènes d'induction produits par l'électricité ordinaire, M. Masson se borne à dire que j'ai cherché à déterminer le sens de la décharge induite par la polarisation des électrodes qui ont servi à décomposer les liquides, sans parler des conclusions que j'ai déduites de mes expériences. Ces conclusions, qui se trouvent à la page 393 du t. XXIV de la 3e série de ces *Annales*, sont identiques à celles que formule M. Masson dans son Mémoire récent (tome LII, page 424). Je ne crois pas inutile d'ajouter que mes expériences ont été répétées, confirmées, et sur certains points perfectionnées par M. Buff, ainsi qu'on peut le voir dans un Mémoire de ce physicien sur la direction du courant induit par une décharge d'électricité ordinaire dont ces *Annales* ont publié un extrait (1). M. Masson a négligé de citer M. Buff parmi les auteurs qui ont étudié la question.

Je dois signaler cependant une différence qui existe, au moins en apparence, entre la manière de voir de M. Masson et la mienne. J'ai considéré, avec la plupart des physiciens, les courants égaux en quantité et contraires en direction qui constituent soit un courant induit d'ordre supérieur, soit une décharge induite, comme *successifs*. M. Masson paraît les regarder comme *simultanés*, car il ne parle, dans tout son Mémoire, que de la *coexistence* de ces courants. Je ne contesterai en aucune manière à M. Masson la propriété de cette opinion, mais je persisterai dans celle que j'ai depuis longtemps adoptée, parce que je la crois seule conforme aux lois de l'induction démontrées par M. Faraday, et aussi parce que je suis de ceux dont l'esprit s'est toujours refusé à comprendre que deux courants égaux et de directions contraires pussent *coexister* dans un même fil sans se détruire.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXIX, page 502.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Recherches sur le Chlorobenzol; par M. Wicke (1).

Le chlorobenzol, $C^{14}H^6Cl^2$, que M. Cahours a obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'essence d'amandes amères, $C^{14}H^6O^2$, diffère de cette aldéhyde par l'ensemble de ses réactions et ne doit pas être rattaché au même type qu'elle.

Chauffé avec de l'ammoniaque à 100 degrés, il se convertit en essence d'amandes amères, en même temps qu'il se forme du sel ammoniac. La potasse alcoolique le transforme également en essence d'amandes amères.

Lorsqu'on le fait bouillir pendant quelque temps avec une solution d'éthylate de soude dans l'alcool, il se transforme en un éther mixte :

$$2\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ Na \end{matrix}\right\}O^2 + C^{14}H^6Cl^2 = 2\,ClNa + \left\{\begin{matrix} C^{14}H^6 \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix}\right\}O^4.$$

On obtient facilement ce nouveau produit en chassant l'alcool par la distillation et en ajoutant de l'eau au résidu; l'huile qui se sépare est rectifiée.

L'éther éthylbenzolique est un liquide incolore, doué d'une odeur de géranium très-agréable. Il est plus dense que l'eau, dans laquelle il ne se dissout point. Il bout à 222 degrés.

On obtient l'éther méthylbenzolique $\left\{\begin{matrix} C^{14}H^6 \\ (C^2H^3)^2 \end{matrix}\right\}O^4$ en

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CII, page 356 (nouvelle série, tome XXVI).

traitant le chlorobenzol par une solution de méthylate de soude dans l'esprit-de-bois. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau et bouillant à 202 degrés.

Le chlorobenzol réagit sur l'acétate d'argent. Il se forme par double décomposition de l'acétate benzolique (benzoglycol diacétique) $\left\{\begin{matrix} C^{14} H^{6} \\ (C^{4} H^{3} O^{2})^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}$ (1). On obtient par le même procédé le benzoglycol divalérique $\left\{\begin{matrix} C^{14} H^{6} \\ (C^{10} H^{2} O^{2})^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}$ et le benzoglycol benzoïque.

Sur les produits de la distillation du Boghead;
par M. C.-G. Willams (2).

Lorsqu'on distille le boghead à une chaleur modérée, on obtient une huile légère (densité à 0,750) dont on peut extraire des hydrocarbures identiques avec les radicaux des alcools. Pour cela, on traite cette huile par l'acide nitrique fumant ou par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique. Une partie du produit est décomposée, une autre surnage. On décante cette dernière partie, on la lave avec de l'eau alcaline, on la déshydrate par la potasse caustique, on rectifie sur le sodium et on soumet à la distillation fractionnée. On peut ainsi isoler du propyle $\left\{\begin{matrix} C^{6} H^{7} \\ C^{6} H^{7} \end{matrix}\right\}$ bouillant à 68 degrés; densité, 0,6745 à 18 degrés; densité de vapeur, 2,96 : du butyle $\left\{\begin{matrix} C^{8} H^{9} \\ C^{8} H^{9} \end{matrix}\right\}$ bouillant à 119 degrés (3); densité, 0,6945 à 18 degrés; densité de vapeur, 3,88 : de l'a-

---

(1) *Voir* Limpricht, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, page 110.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CII, page 126 (nouvelle série, tome XXV).

(3) Ce point d'ébullition est trop élevé. Le butyle provenant de l'alcool butylique bout à 106 degrés. (A. W.)

myle $\left\{\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\}$ bouillant à 159 degrés; densité 0,7365 à 18 degrés; densité de vapeur, 4,93 : enfin du caproyle $\left\{\begin{matrix} C^{12}H^{13} \\ C^{12}H^{13} \end{matrix}\right\}$ bouillant à 202 degrés; densité, 0,7568 à 18 degrés; densité de vapeur, 5,83.

Préparation de l'œnanthylène avec l'œnanthol; par M. H. Limpricht (1).

Lorsqu'on ajoute à du perchlorure de phosphore de l'œnanthol, $C^{14}H^{14}O^2$, par petites portions et dans le rapport des équivalents, une réaction très-vive se manifeste, il se forme du chloroxyde de phosphore et du chlorure d'œnanthylène, $C^{14}H^{14}Cl^2$. On sépare ces deux liquides par la distillation fractionnée.

Le chlorure d'œnanthylène est un liquide incolore et doué d'une odeur agréable; il bout à 191 degrés. Lorsqu'on le fait chauffer avec le sodium, ce métal lui enlève le chlore et il se forme de l'œnanthylène, $C^{14}H^{14}$, hydrogène carboné liquide et incolore et qui bout à 95 degrés.

Chauffé pendant longtemps avec de la potasse caustique, le chlorure d'œnanthylène se dédouble en acide chlorhydrique et en œnanthylène chloré, $C^{14}H^{13}Cl$. Le même dédoublement a lieu par l'action de l'éthylate de soude. L'œnanthylène chloré bout à 155 degrés. La potasse alcoolique paraît le dédoubler en acide chlorhydrique et en hydrogène carboné, $C^{14}H^{12}$.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome CIII, page 80 (nouvelle série, tome XXVII), juillet 1857.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Recherches sur les courants induits au moment de l'ouverture et de la fermeture d'un circuit voltaïque; par M. Edlund (1).

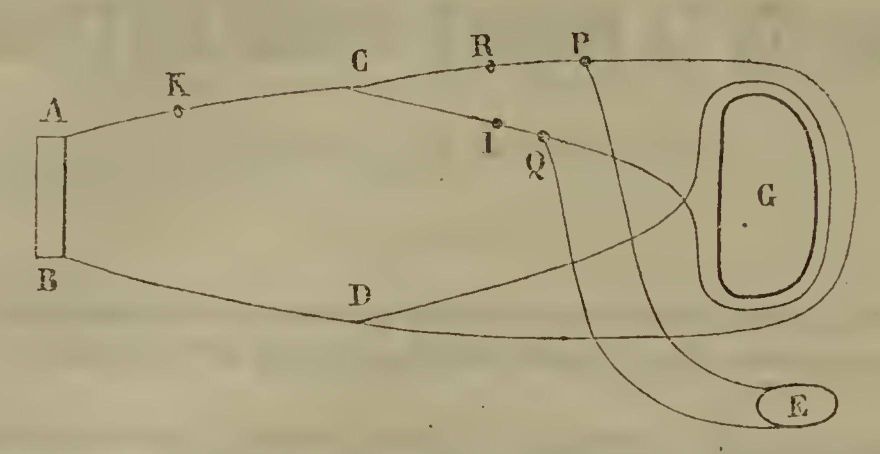
On doit à M. Faraday d'ingénieuses expériences qui démontrent qu'au moment de l'ouverture et de la fermeture d'un circuit voltaïque il y a induction d'un courant aussi bien dans le circuit principal que dans un circuit voisin. Ce courant se manifeste principalement dans un fil de dérivation réunissant deux points du circuit principal et reçoit en conséquence le nom d'*extra-courant*. Comme il se superpose toujours au courant principal, il paraît difficile de le mesurer séparément, et la plupart des physiciens qui en ont fait une étude spéciale se sont bornés à déterminer le sens de l'influence que les conditions diverses où il est produit peuvent exercer sur son intensité.

M. Edlund a fait disparaître cette difficulté par une disposition d'appareils qui permet d'annuler complétement l'action du courant principal sur les instruments de mesure et ne laisse subsister que celle de l'extra-courant. Le courant principal, produit par une pile AB, se partage aux points C et D en deux courants distincts qui circulent en sens contraire dans les deux fils d'un galvanomètre différentiel G, *fig.* 1. En R est un rhéostat, en I une bobine d'induction et en K un commutateur qui permet d'ouvrir ou de fermer à volonté le circuit de la pile (2). Le circuit de

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXVII, page 161, année 1849.

(2) Le fil QEP indiqué sur la figure se rapporte aux expériences de M. Rijke qui seront décrites dans le Mémoire suivant et n'existait pas dans celles de M. Edlund.

la pile étant d'abord fermé, on donne au rhéostat une position telle, que sous l'influence des deux fractions du courant



principal qui traversent le galvanomètre en sens contraire l'aiguille demeure au repos. On ouvre alors le circuit en K; un extra-courant est induit dans la bobine I, et il est facile de voir que par suite de l'arrangement des fils il parcourt dans le même sens les deux fils du galvanomètre : une déviation de l'aiguille se produit donc sous l'influence de cet extra-courant. Semblablement, lorsqu'on referme le circuit, le courant principal n'agit pas sur l'aiguille du galvanomètre, mais cette aiguille peut encore être déviée par l'extra-courant. Seulement il faut remarquer qu'aux points C et D l'extra-courant se partage entre l'un des fils du galvanomètre et la portion du circuit qui contient la pile AB. D'ailleurs les deux fils du galvanomètre étant sensiblement identiques et enroulés de la même façon, les extra-courants induits dans ces deux fils considérés comme deux bobines se détruisent réciproquement à très-peu près.

Soient A la force électromotrice qui produit l'extra-courant au moment où le circuit est ouvert, r la résistance du conducteur CIGD qui contient la bobine inductrice, r_1 celle du conducteur CRGD qui contient le rhéostat, l'extra-courant sera proportionnel à $\frac{A}{r + r_1}$ et son action sur l'aiguille du galvanomètre proportionnelle à $\frac{A(k + k_1)}{r + r_1}$, si l'on désigne par k et k_1 deux coefficients qui représentent

l'action exercée séparément sur l'aiguille par chacun des fils du galvanomètre, traversés par des courants égaux à l'unité et de même direction. D'ailleurs, l'aiguille du galvanomètre demeurant en équilibre sous l'influence des deux fractions du courant principal qui traversent les fils en sens contraire, et sont respectivement proportionnelles à r_1 et à r, on doit avoir évidemment

$$k r_1 = k_1 r.$$

Si l'on désigne par A_1 la force électromotrice qui produit l'extra-courant au moment où l'on referme le circuit, et par R la résistance de la pile et des fils AC, BD, il est facile de voir, à l'aide des formules des courants dérivés, que dans la portion CIGD l'extra-courant est proportionnel à

$$\frac{A_1 (R + r_1)}{R r + r r_1 + R r_1},$$

et dans la partie CRGD proportionnel à

$$\frac{A_1 R}{R r + r r_1 + R r_1}.$$

Il suit de là que son action sur l'aiguille du galvanomètre est proportionnelle à

$$\frac{A_1 [k (R + r_1) + k_1 R]}{R r + r r_1 + R r_1},$$

et en vertu de la relation $k r_1 = k_1 r$, cette expression se réduit à

$$\frac{A_1 k \left(R + r_1 + \frac{R r_1}{r}\right)}{R r + r r_1 + R r_1} = \frac{A_1 k}{r}.$$

En vertu de la même relation l'expression $\frac{A (k + k_1}{r + r_1}$ se réduit à $\frac{A k}{r}$. Il résulte de là que si les forces électromotrices qui produisent les deux extra-courants sont égales

les actions exercées sur l'aiguille du galvanomètre devront aussi être égales, malgré la complication apparente de l'expérience (1).

Le galvanomètre employé par M. Edlund était un galvanomètre de Weber. La pile se composait d'un petit nombre d'éléments de Grove. Le rhéostat était disposé de manière qu'il ne pût agir comme bobine d'induction. On observait non-seulement la déviation initiale de l'aiguille, mais un certain nombre de ses oscillations, et l'on calculait ensuite à l'aide des méthodes de M. Weber la valeur exacte de la vitesse communiquée à l'aiguille par le passage de l'extra-courant. On mesurait l'intensité du courant principal avant et après chaque série d'expériences en introduisant dans l'une des divisions du circuit principal un fil de longueur médiocre qui, sans altérer sensiblement la résistance du circuit total et par conséquent l'intensité, détruisait l'équilibre des actions exercées sur l'aiguille et donnait naissance à une déviation qu'on pouvait prendre pour mesure de l'intensité.

Le tableau suivant contient les résultats d'un certain nombre d'expériences. L'expression d'extra-courant direct y désigne l'extra-courant induit à l'ouverture du circuit, celle d'extra-courant inverse y désigne l'extra-courant induit lorsqu'on ferme le circuit. Chaque mesure d'extra-courant rapportée dans ce tableau est la moyenne de cinq à dix déterminations bien concordantes.

---

(1) L'aiguille du galvanomètre étant en équilibre sous l'influence simultanée des deux fractions du courant principal, cet équilibre n'était pas en général durable. Les variations de température produites par le courant principal altérant dans des rapports inégaux les résistances des diverses parties de l'appareil, il en résultait au bout de quelque temps une petite déviation de l'aiguille dans un sens ou dans l'autre. M. Edlund a reconnu que le changement produit dans les formules précédentes par ces petits changements de résistance était, dans ses expériences, tout à fait négligeable.

NOMBRE D'ÉLÉMENTS de la pile.	INTENSITÉ du courant principal.		MOYENNE des deux intensités.	EXTRA-COURANT	
	Avant l'expér.	Après l'expér.		direct	inverse.
1 élément de Grove. .	56,2	52,1	54,2	12,30	12,62
1 élément de Grove.	47,6	44,3	46,0	9,84	11,12
2 éléments de Grove. .	85,2	80,9	83,1	17,55	18,73
3 éléments de Grove. .	116,2	111,0	113,6	25,09	27,33
3 éléments de Grove. .	111,0	105,8	108,4	23,76	25,86
3 élém. de Grove. (Une colonne d'eau acidulée est introduite dans le circuit principal.).............	34,7	32,8	33,8	6,93	8,60
3 élém. de Grove. (Un long fil métallique est mis à la place de la colonne d'eau acidulée.)............	45,0	44,5	44,8	9,61	10,48

Ces expériences font voir que l'extra-courant direct est toujours un peu inférieur à l'extra-courant inverse, mais il ne faudrait pas conclure de là qu'il y ait une différence essentielle entre les forces électromotrices qui produisent ces deux extra-courants, et le phénomène doit s'expliquer d'une tout autre manière. Au moment où l'on interrompt le circuit, après l'avoir laissé fermé pendant quelque temps, l'intensité du courant principal est toujours un peu affaiblie par la polarisation qui se produit assez vite même dans les piles les plus constantes. Il suit de là que l'extra-courant direct est toujours induit dans les expériences par un courant principal moins intense que le courant qui induit l'extra-courant inverse au moment où l'on ferme le circuit. Il est donc à présumer que les forces électromotrices d'induction seraient les mêmes dans les deux cas, et que les deux courants induits seraient exactement égaux, si le courant principal conservait jusqu'au moment de l'interruption du

circuit toute l'intensité qu'il possède dans les premiers instants qui suivent la fermeture du circuit.

Un artifice très-simple a permis à M. Edlund de démontrer l'exactitude de cette conjecture. Avant d'interrompre le circuit pour obtenir un extra-courant direct, il a d'abord fait communiquer les points K et D par un fil, de résistance égale à la résistance de la portion divisée du circuit, et les deux opérations s'étant succédé rapidement, il a obtenu, sans interrompre le circuit qui contient la pile, le même extra-courant inverse que s'il l'eût réellement interrompu. Renversant ensuite le commutateur et supprimant la communication des points D et K, il a obtenu l'extra-courant direct. Il s'est donc produit deux extra-courants, comme dans les expériences précédentes, mais le circuit n'ayant pas été ouvert dans l'intervalle de deux observations, la cause d'erreur signalée plus haut a entièrement disparu. Les deux extra-courants se sont alors trouvés exactement égaux dans toutes les expériences. Voici par exemple les résultats de huit déterminations effectuées par la méthode qui vient d'être décrite, le courant principal étant fourni par quatre éléments de Grove :

	EXTRA-COURANT	
	DIRECT.	INVERSE.
	30,0	30,5
	29,6	29,4
	28,6	28,7
	28,1	28,2
	27,9	28,3
	27,7	27,9
	27,3	27,0
	26,9	27,2
Moy.	28,26	28,40

Le tableau de la page 55 conduit encore à une conclusion intéressante. On y voit que l'extra-courant est proportionnel à l'intensité du courant inducteur; il est facile en effet de vérifier que le rapport des nombres de la cinquième ou de la sixième colonne à ceux de la quatrième est sensiblement invariable.

Mémoire sur l'extra-courant; par M. Rijke (1).

M. Rijke a appliqué les procédés d'observation de M. Edlund à la solution de quelques questions relatives aux extra-courants que ce physicien n'avait pas abordées.

Il a d'abord reconnu que l'égalité de l'extra-courant direct et de l'extra-courant inverse se maintient lorsqu'un barreau de fer doux est placé dans l'axe de l'hélice inductrice. Ensuite il a cherché à se rendre compte des différences que l'observation manifeste entre les propriétés des deux extra-courants. L'égalité démontrée par M. Edlund se rapporte en effet uniquement aux quantités d'électricité que les deux extra-courants font passer par une section donnée du fil. La déviation galvanométrique ne mesure pas autre chose que ces quantités totales et n'apprend rien sur la durée de chacun des extra-courants, ni par conséquent sur ce qu'on doit appeler à proprement parler *son intensité*. Chacun sait d'ailleurs qu'une différence d'intensité est accusée avec certitude par la différence des actions physiologiques ou magnétisantes des deux extra-courants; mais avant le travail de M. Rijke, cette différence n'avait jamais été mesurée avec précision.

Pour résoudre la question dont il s'agit, M. Rijke a combiné l'observation du galvanomètre avec celle de l'électrodynamomètre, conformément aux indications données par M. Weber dans la première partie de ses *Elektrodyna-*

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CII, page 481; décembre 1857.

mische Maassbestimmungen. Si l'on désigne par i l'intensité d'un courant pendant le temps dt, par θ la durée totale, supposée très-petite, de ce courant, l'impulsion communiquée à l'aiguille du galvanomètre est la mesure de l'expression

$$\int_0^\theta idt.$$

Dans l'électrodynamomètre le même courant agissant, non plus sur une aiguille aimantée, mais sur une hélice mobile qu'il parcourt aussi bien que l'hélice fixe, l'impulsion communiquée à l'hélice mobile est la mesure de

$$\int_0^\theta i^2 dt.$$

Les expériences de M. Edlund prouvent simplement que l'expression $\int_0^\theta idt$ a la même valeur pour les deux extra-courants. Si l'expression $\int_0^\theta i^2 dt$ a des valeurs différentes, on en pourra déduire une explication des différences que présentent certaines propriétés des extra-courants.

Supposons en effet que les deux courants aient des durées différentes ; celui dont la durée est la plus courte aura, en moyenne, la plus grande intensité et correspondra en conséquence à la plus grande valeur de l'intégrale $\int_0^\theta i^2 dt$. La mesure de cette intégrale peut donc apprendre quel est celui des deux courants dont la durée est la plus courte ou l'intensité la plus grande.

Pour appliquer cette méthode, M. Rijke a fait communiquer les extrémités de l'électrodynamomètre E avec deux points P et Q (voir la figure du Mémoire de M. Edlund), pris sur les deux circuits dans lesquels se divisait le circuit principal, et choisis de telle manière que la portion du

courant principal dérivée dans l'électrodynamomètre fût nulle. Il est facile de voir, en faisant usage des formules de M. Kirchhoff relatives à ce genre de dérivation (1), que les actions exercées par les deux extra-courants sur l'électrodynamomètre devaient être dans le même rapport que si les deux extra-courants avaient traversé des circuits non divisés et de même résistance.

L'expérience a montré que l'intégrale $\int_0^\theta i^2\,dt$ est plus grande pour l'extra-courant inverse que pour l'extra-courant direct. *L'extra-courant inverse a donc une plus grande intensité et une moindre durée que l'extra-courant direct*, et il en est ainsi lors même que dans l'axe de l'hélice inductrice on place un barreau de fer doux. Ce résultat est contraire à celui qu'on aurait attendu d'après les propriétés connues des courants induits dans un circuit extérieur. Si l'on admet que l'intensité de l'extra-courant est à peu près constante pendant la plus grande partie de sa très-courte durée, et qu'on désigne cette intensité constante par I pour l'extra-courant direct et par I′ pour l'extra-courant inverse, on aura sensiblement, en appelant θ et θ' les durées de ces deux courants,

$$\int_0^\theta i\,dt = \mathrm{I}\,\theta, \qquad \int_0^\theta i'\,dt = \mathrm{I}'\,\theta',$$

$$\int_0^\theta i^2\,dt = \mathrm{I}^2\,\theta, \qquad \int_0^\theta i'^2\,dt = \mathrm{I}'^2\,\theta.$$

Les expériences de M. Edlund ont montré que $\mathrm{I}\,\theta = \mathrm{I}'\theta'$. L'usage de l'électrodynamomètre permet de mesurer le rapport de $\mathrm{I}^2\theta$ à $\mathrm{I}'^2\theta'$. Soit m ce rapport. On aura

$$\frac{\mathrm{I}}{\mathrm{I}'} = \frac{\theta'}{\theta} = m,$$

et l'on connaîtra ainsi le rapport des durées ou des inten-

(1) Ces formules sont indiquées dans un Mémoire de M. Poggendorff inséré aux *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XVIII, page 489.

sités des deux courants. Dans les expériences de M. Rijke, ce rapport a été $\frac{1}{5,76}$ et est devenu sensiblement $\frac{1}{4}$ lorsqu'on a placé un barreau de fer doux dans l'axe de la bobine inductrice. Il est très-probable d'ailleurs que ces nombres changeraient d'un circuit inducteur à un autre.

M. Rijke a ensuite examiné si l'extra-courant est modifié en quelque manière par la présence d'un circuit voisin fermé dans lequel le courant principal développe un courant induit au moment même où l'extra-courant a lieu. Le galvanomètre lui a montré d'abord que la quantité d'électricité mise en mouvement par l'extra-courant n'est pas modifiée par cette circonstance. Mais l'électrodynamomètre l'a conduit à énoncer la loi suivante : *La présence d'un circuit induit voisin diminue l'intensité et augmente la durée d'un extra-courant; lorsque la bobine inductrice contient un barreau de fer doux, la diminution d'intensité est plus marquée, et dans ce cas elle est beaucoup plus considérable pour l'extra-courant inverse que pour l'extra-courant direct.* A l'exception de ce dernier résultat, cette loi aurait pu être prévue à l'aide des principes généraux de la théorie des courants d'induction.

Mémoire sur les relations de l'or et des autres métaux avec la lumière; par M. Faraday (1).

Lu à la Société Royale de Londres, le 5 février 1857.

Les batteurs d'or préparent des feuilles d'or dont l'épaisseur est d'environ $\frac{1}{1200}$ de millimètre, et chacun sait que, réduit à ce degré d'épaisseur, l'or est parfaitement transparent et colore en vert la lumière qu'il transmet, tandis que la lu-

---

(1) *Transactions philosophiques* pour 1857, page 145.

mière qu'il réfléchit ne cesse pas d'être jaune. On peut, par l'action du cyanure de potassium, réduire cette épaisseur, déjà si petite, à une épaisseur dix ou vingt fois moindre, sans que l'or cesse d'être continu et sans que la lumière transmise cesse d'être verte (1).

En soumettant ces feuilles d'or à l'action de la chaleur ou des agents mécaniques, M. Faraday a obtenu des résultats très-remarquables. Si une feuille d'or posée sur une plaque de verre est portée à une très-haute température, elle semble disparaître, la lumière qu'elle transmet devient presque entièrement incolore et beaucoup plus abondante; la lumière qu'elle réfléchit diminue, au contraire, d'intensité et prend une teinte d'un brun pâle. On peut cependant s'assurer que l'élévation de température n'a pas altéré la continuité de l'or. Ce phénomène se produit également quel que soit le corps solide sur lequel la feuille d'or est posée et quel que soit le milieu, gazeux ou liquide, qui l'environne. Si l'on soumet à une forte pression l'or rendu incolore par l'action de la chaleur, il reprend sa couleur verte. Comme l'épaisseur d'une feuille d'or est très-variable d'un point à l'autre, il arrive, en général, que la pression ne se fait sentir qu'aux points où l'épaisseur est la plus grande et que la couleur verte ne reparaît qu'en ces points. M. Faraday croit avoir observé sur quelques feuilles d'or des points qui transmettaient une lumière rouge.

L'argent battu que l'on rencontre dans le commerce sous une épaisseur toujours beaucoup plus grande que celle de l'or battu, est absolument opaque. Posé sur une plaque de cristal de roche et chauffé dans un fourneau à moufle, il devient translucide à une température moins élevée que la

(1) L'action dissolvante du cyanure de potassium est beaucoup plus rapide lorsque l'or est simplement posé sur la surface de la liqueur que lorsqu'il y est entièrement plongé. M. Faraday pense que dans le premier cas l'or, le cyanure de potassium et l'air atmosphérique forment une sorte de circuit voltaïque d'où résulte une plus rapide dissolution du métal.

température nécessaire pour détruire la couleur verte de l'or; il perd en même temps son pouvoir réflecteur et demeure cependant continu. La chaleur qui produit cette transformation est inférieure au rouge sombre.

On peut obtenir l'or divisé en particules extraordinairement ténues en faisantpasser une décharge électrique à travers un fil d'or très-fin posé sur une plaque de verre, de quartz, de mica ou de toute autre substance analogue. Le fil se réduit en une poussière très-fine qui se dépose sur la plaque non conductrice; les parties qui sont déposées sous le fil lui-même sont jaune d'or par réflexion et rouge rubis par transmission; les parties immédiatement adjacentes sont plus sombres et paraissent violettes par transmission, ou quelquefois bleues ou même vertes, mais sont toujours jaune d'or par réflexion. Les parties du dépôt les plus éloignées du fil sont elles-mêmes jaunes par réflexion et transmettent une lumière colorée en violet pur ou violet tirant sur le rouge. On peut d'ailleurs aisément reconnaître que le dépôt est discontinu en essayant d'y faire passer le courant d'une pile d'un petit nombre d'éléments.

Si l'on porte au rouge sombre ces dépôts d'or pulvérulent, ils ne perdent pas la faculté de colorer en jaune la lumière qu'ils réfléchissent, maisilsdeviennent dans toute leur étendue rouge rubis par transmission, et la teinte de la lumière transmise est exactement identique à celle du verre coloré en rouge par l'or.

Si l'on comprime ces dépôts entre deux pièces d'agate, ils acquièrent en certains points la propriété de colorer en vert la lumière transmise, en même temps que leur pouvoir réflecteur augmente.

Des effets analogues sont produits, lorsqu'on obtient un dépôt d'or pulvérulent par l'action d'un courant voltaïque.

M. Faraday a étudié les dépôts pulvérulents donnés par divers métaux lorsqu'on les fait traverser par une décharge électrique au sein d'une atmosphère d'hydrogène. Le cuivre

donne un dépôt rouge pourpre par réflexion et vert par transmission ; si on le comprime entre deux pièces d'agate, le pouvoir réflecteur augmente et la transmission diminue, mais il n'y a pas de changement de teinte. L'étain donne un dépôt qui est d'un blanc brillant par réflexion et brun par transmission ; la pression agit comme dans le cas du cuivre. Le fer donne un dépôt qui est gris par réflexion et brun sombre par transmission ; la pression agit encore comme dans le cas du cuivre. Le plomb donne un dépôt qui est blanc brillant par réflexion et brun sombre par transmission ; la pression fait passer la teinte transmise du brun au bleu. Le zinc donne un dépôt qui est blanc par réflexion et partie brun, partie gris bleuâtre par transmission ; la chaleur fait passer le gris bleuâtre au brun. Le palladium donne un dépôt gris par réflexion et brun par transmission ; la pression fait en quelques points passer le brun au gris bleuâtre. Le platine donne un dépôt blanc brillant par réflexion, brun ou gris foncé par transmission ; la pression agit comme dans le cas de l'étain ou du cuivre. L'aluminium donne un dépôt blanc par réflexion, brun ou orangé par transmission, sur lequel la pression n'exerce que peu d'effet.

On peut encore obtenir un certain nombre de métaux en feuilles ou pellicules très-minces, en réduisant leur dissolution par le phosphore, l'hydrogène ou des corps analogues. Par exemple, si l'on verse 15 à 20 gouttes d'une solution d'or concentrée dans un litre ou un litre et demi d'eau distillée, qu'on répande à la surface de la liqueur quelques granules de phosphore et qu'on laisse reposer le tout un jour ou deux, on trouve, flottant au-dessus du liquide, une mince pellicule d'or, plus épaisse au voisinage des granules de phosphore, qu'on peut, avec un peu d'adresse, recueillir et laver sur une plaque de verre. On arrive beaucoup plus vite au même résultat en étendant quelques gouttes d'une solution concentrée de chlorure d'or sur une plaque de verre qu'on renverse au-dessus d'une soucoupe au fond de

laquelle se trouvent quelques gouttes de sulfure de carbone chargé de phosphore en dissolution. La vapeur de phosphore réduit l'or, et au bout de 20 à 40 minutes on obtient une pellicule mince, transparente et continue, au moins en apparence. Les portions les plus épaisses de ces pellicules ont, par réflexion, l'aspect métallique des feuilles d'or ordinaires; les portions minces n'ont qu'un faible pouvoir réflecteur, sans aspect métallique et transmettant une lumière d'un gris violacé très-peu marqué, quelquefois une lumière violette et quelquefois même une lumière gris verdâtre. La teinte gris violacé rappelle l'aspect des taches que laisse sur la peau une solution de chlorure d'or; la pression donne à ces pellicules l'aspect métallique et colore la lumière transmise en vert, mais l'action de la chaleur fait reparaître la coloration violette de la lumière transmise ou la remplace par une coloration rouge rubis. Examinées à l'aide d'un microscope puissant, les pellicules présentent une apparence granulaire, et l'on y peut souvent découvrir un mélange de stries vertes et de stries violet améthyste. Par l'action de la chaleur, la structure granulaire devient plus évidente et la couleur de la lumière transmise passe au rouge rubis.

Le phosphore peut réduire un certain nombre de dissolutions métalliques, de manière à former des pellicules semblables à celles que produit l'or. Le chlorure de palladium donne des pellicules d'aspect tout à fait métallique, qui sont d'un gris sombre par réflexion et d'un gris plus foncé encore par transmission (1). Le chlorure de rhodium forme une pellicule d'épaisseur et de teinte variables; de façon que chaque particule de phosphore paraît être le centre d'un système d'anneaux colorés. Le nitrate d'argent donne de même un système d'anneaux colorés. La lumière transmise

---

(1) C'est ainsi que je crois pouvoir traduire la phrase de M. Faraday: *The transmission presented every shade of indian nk.* (V.)

par les parties les plus minces est brune et passe au bleu par la pression.

La présence d'une atmosphère d'hydrogène suffit pour réduire les solutions de plusieurs métaux et déterminer à leur surface la production de minces pellicules transparentes; mais ces pellicules sont presque toujours dépourvues de toute cohésion, et ne peuvent être transportées sur une plaque de verre de façon à être ultérieurement étudiées.

On peut obtenir des pellicules de cuivre, rouges par réflexion comme le métal en lames épaisses, et vertes par transmission en plongeant une plaque de verre dans un bain d'huile chargé d'un peu d'oxyde de cuivre et chauffant jusqu'à la température de décomposition de l'huile.

On peut disposer les expériences précédentes de manière que les particules du métal réduit se répandent dans toute la liqueur et lui communiquent leur teinte. Ainsi en projetant dans une des solutions d'or extrêmement faibles dont il a été question plus haut, quelques gouttes de sulfure de carbone chargé de phosphore en dissolution, on voit par l'agitation la liqueur passer au rouge, et au bout de quelques heures elle a pris une belle teinte rubis, sans cesser d'être limpide. On arrive au même résultat, mais beaucoup plus lentement, en versant la solution d'or sur un globule de phosphore. On y arrive au contraire beaucoup plus vite en se servant de phosphore dissous dans l'éther. Toutes ces expériences d'ailleurs doivent se faire dans des flacons de verre *parfaitement propres*. La coloration de ces liquides est un peu variable, mais elle est toujours due à de l'or métallique en suspension. Elle existe en effet lors même que le protochlorure d'étain n'accuse plus la moindre trace de chlorure d'or dissous. Si l'on fait passer à travers les liqueurs un faisceau solaire concentré par une lentille, la coloration dorée de la lumière réfléchie accuse évidemment la présence de l'or métallique. D'ailleurs si l'on abandonne ces liqueurs à elles-mêmes, les particules d'or les moins ténues

ne tardent pas à se déposer, et, par décantation, on obtient un liquide moins coloré que le précédent; l'expérience peut être répétée, et même au bout de six à huit mois le dépôt de l'or n'est pas complet. Souvent, au lieu de se déposer au fond du vase, l'or s'accumule en nuages qui flottent à la surface ou dans la masse du liquide.

M. Faraday a isolé les divers dépôts formés successivement par une même dissolution, afin d'en examiner les colorations diverses. Vus par réflexion (au-devant d'un fond noir, afin d'éliminer toute lumière transmise) ils paraissent tous d'un brun plus ou moins foncé, qui incline quelquefois vers le jaune et quelquefois vers le rouge. En suspension dans l'eau distillée et examinés par transmission (avec les précautions convenables pour écarter toute lumière réfléchie), ils offrent au contraire des colorations très-variables. Les premiers dépôts, sans doute les plus grossiers, transmettent une lumière parfaitement bleue; il s'en trouve ensuite qui colorent la lumière transmise en violet améthyste; les derniers et les plus fins lui donnent une belle teinte rouge rubis (1). L'ébullition fait passer la teinte rubis au violet améthyste, et la teinte améthyste au bleu.

Un certain nombre d'agents peuvent altérer la couleur des divers fluides que l'on obtient en chargeant l'eau distillée des dépôts successifs que donne une même solution d'or traitée par le phosphore. Une goutte d'eau salée fait passer une liqueur rouge rubis au violet ou au bleu, ou même la décolore entièrement; elle accélère d'ailleurs le dépôt de l'or en suspension. Un grand nombre de sels produisent une modification semblable. Tels sont les chlorures de cal-

---

(1) M. Faraday ne paraît pas avoir étudié l'influence de l'épaisseur du liquide examiné sur la couleur de la lumière transmise. Il rapporte seulement que dans certains cas un accroissement d'épaisseur a fait passer la teinte du violet améthyste au rouge rubis et jamais au bleu.

cium, de strontium et de manganèse, les sulfates de chaux, de magnésie et de manganèse, les acétates de potasse, de soude et de chaux; le sulfate de soude, les phosphates de soude et de potasse, le chlorate de potasse et l'acétate d'ammoniaque n'agissent que faiblement. L'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique agissent de même; l'eau régale elle-même fait passer au bleu violet la teinte rouge rubis avant de redissoudre l'or. La potasse, la soude, l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré agissent de même. L'éther, l'alcool, le camphre, le sulfure de carbone, la gomme, le sucre, la glycérine sont sans action; la glycérine paraît seulement accélérer la précipitation de l'or.

M. Faraday n'a trouvé aucun moyen de faire revenir au rouge rubis la teinte des liqueurs bleues ou violettes.

Quelques essais analytiques ont montré à M. Faraday que pour produire une belle coloration rouge rubis il suffisait d'une quantité d'or qui agglomérée en une masse unique n'occuperait pas la sept-cent-millième partie du volume de l'eau.

On peut répéter quelques-unes des expériences précédentes en substituant l'alcool à l'eau distillée, mais les résultats sont beaucoup moins satisfaisants.

Enfin on peut obtenir des fluides colorés par l'or en suspension en ayant recours à d'autres agents réducteurs, tels que l'éther, le sucre, l'acide tartrique et divers tissus organiques. L'ensemble des phénomènes est à peu près le même que dans le cas du phosphore. La chaleur même suffit pour réduire le chlorure d'or et déterminer un dépôt rouge rubis sur la paroi des vases où il est renfermé. Cette circonstance fait penser à M. Faraday que la teinte rouge rubis de certains verres colorés par l'or est due à de l'or métallique.

M. Faraday s'est occupé de l'action que l'or et les autres métaux en couches minces exercent sur la lumière polarisée qu'ils transmettent. Il l'a trouvée analogue à celle des

corps transparents ordinaires, et cette analogie suffit à démontrer que la lumière est transmise à travers la substance même des métaux et non à travers des fissures imperceptibles (1).

(1) M. Faraday ne paraît avoir aucune connaissance de l'expérience par laquelle M. Mac-Cullagh a démontré que l'or en feuilles agit par transmission sur la lumière polarisée de la même manière que par réflexion, et transforme la polarisation rectiligne en polarisation elliptique toutes les fois que le plan primitif de polarisation n'est ni parallèle ni perpendiculaire au plan d'incidence et que l'incidence n'est pas normale. (*Poggendorff's Annalen*, tome XLIV, page 544.)

SUR LA SYNTHÈSE DES CARBURES D'HYDROGÈNE;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT.

« Dans la nature vivante, les éléments paraissent obéir » à des lois tout autres que dans la nature inorganique : les » produits qui résultent de l'action réciproque de ces élé» ments diffèrent donc de ceux que nous présente la nature » inorganique. Si l'on parvenait à trouver la cause de cette » différence, on aurait la clef de la théorie de la chimie » organique; mais cette théorie est tellement cachée, que » nous n'avons aucun espoir de la découvrir, du moins » quant à présent. » Ces paroles de Berzelius, écrites il y a neuf ans (1), s'accordent avec la marche suivie par la chimie jusqu'à ces derniers temps : car elle peut décomposer les substances organiques formées sous l'influence de la vie, mais elle ne savait point les recomposer avec les corps élémentaires.

Partis de l'étude des principes immédiats qui entrent dans la constitution des êtres vivants, les chimistes se sont bornés d'abord à les extraire, à les définir, à les étudier en eux-mêmes et à reconnaître la nature des produits ultimes de leur décomposition : carbone, hydrogène, azote, eau, acide carbonique, ammoniaque, etc. Plus tard, ils ont cherché à les transformer les uns dans les autres, en les détruisant par les réactifs d'une manière graduelle et régulière : c'est ainsi que, des composés complexes, fixes et souvent incristallisables, formés sous l'influence de la vie, on passe aux substances volatiles et définies : par exemple, de l'amidon au sucre, du sucre à l'alcool, de l'alcool à l'acide acétique, etc. C'est ainsi que des composés ternaires formés de carbone, d'hydrogène, et d'oxygène, on passe aux carbures d'hydrogène; c'est ainsi

(1) *Traité de Chimie*, tome V, page 1, traduction française (1849).

que l'on groupe autour des alcools la plupart des composés organiques. En un mot, au lieu de décomposer complétement et du premier coup les combinaisons organiques formées sous l'influence de la vie, on les décompose par degrés successifs et suivant une échelle régulière, en passant du composé primitif à des composés moins compliqués, de ceux-ci à d'autres, et ainsi de proche en proche, jusqu'à ce que l'on atteigne les termes simples d'une destruction totale.

Mais on ne savait point jusqu'ici remonter cette échelle, partir des corps élémentaires pour former, par le seul jeu des affinités que l'on a coutume de mettre en œuvre dans la nature inorganique, des carbures d'hydrogène, puis des alcools et des composés oxygénés de plus en plus compliqués.

Aussi tous les auteurs qui ont exposé cette science en marchant du connu à l'inconnu, sans autre point d'appui que les considérations expérimentales, ont-ils dû prendre leur point de départ dans l'étude des produits immédiats de l'organisation : on procède, en général, du ligneux et de l'amidon au sucre, du sucre à l'alcool, de l'alcool aux carbures d'hydrogène. Mélange singulier, quoique nécessaire, de chimie et d'histoire naturelle qui ôte à la science une partie de sa rigueur abstraite.

Mais les exemples de synthèse étaient si rares, tellement isolés et si peu féconds, que la plupart des esprits étaient portés à regarder comme chimérique l'espérance de refaire d'une manière générale les substances organiques au moyen des corps simples qui les constituent. Quelles que fussent les opinions spéculatives sur cet objet, aucun alcool n'avait été produit expérimentalement au moyen d'un carbure d'hydrogène, aucun carbure n'avait été formé avec ses éléments. En envisageant l'extrême mobilité des composés organiques, leur physionomie particulière, la facilité avec laquelle les forces les plus faibles opèrent leur destruction, plusieurs chimistes ont même pensé que leur formation au sein des organismes vivants dépendait « de l'action mys-
» térieuse de la force vitale, action opposée, en lutte

» continuelle avec celles que nous sommes habitués à re-
» garder comme la cause des phénomènes chimiques ordi-
» naires. » C'est ainsi que Gerhardt avait pu dire, il y a quelques années : « J'y démontre que le chimiste fait tout
» l'opposé de la nature vivante, qu'il brûle, détruit, opère
» par analyse ; que la force vitale seule opère par synthèse,
» qu'elle reconstruit l'édifice abattu par les forces chimi-
» ques. » (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XV, page 498.)

En un mot, la science avait procédé jusqu'ici par voie analytique, et établi peu à peu les lois générales de ces transformations infinies qu'éprouvent de la part des réactifs les substances organiques. Mais cette analyse est-elle complète? Ces lois donnent-elles une idée suffisante de toutes les forces qui président à la formation des substances organiques?

C'est ce que la synthèse peut seule démontrer; seule elle peut établir d'une manière définitive l'identité des forces qui agissent dans la chimie minérale avec celles qui agissent dans la chimie organique, en montrant que les premières suffisent pour reproduire tous les effets et tous les composés auxquels les secondes donnent naissance.

C'est cette œuvre que j'ai poursuivie depuis plus de huit années et dont le présent Mémoire renferme le point de départ. En effet, j'ai réussi à former, par voie purement chimique, les principaux carbures d'hydrogène au moyen de composés minéraux; à l'aide de méthodes générales j'ai transformé les carbures en composés alcooliques. J'ai trouvé divers procédés généraux qui permettent de métamorphoser un acide, un composé oxygéné dans l'alcool correspondant; un composé simple, dans une substance plus carburée et d'un ordre de complication plus élevé : en un mot, tous les premiers termes de la synthèse, et les plus difficiles, se trouvent réalisés. L'intervention des actions lentes, des affinités faibles et délicates, suffit pour atteindre le but. Elle permettra d'aller plus loin, car, à mesure que l'on s'élève à des composés plus compliqués, les réactions de-

viennent plus faciles et plus variées, et les ressources de la synthèse augmentent à chaque pas nouveau.

Les expériences relatives à la transformation des carbures d'hydrogène en alcools ont déjà été développées dans ce recueil (1) je vais exposer celles qui concernent la synthèse des carbures d'hydrogène suivants :

Gaz des marais..........	$C^2 H^4$,
Gaz oléfiant.............	$C^4 H^4$,
Propylène..............	$C^6 H^6$,
Butylène...............	$C^8 H^8$,
Amylène.............	$C^{10} H^{10}$,
Benzine..............	$C^{12} H^6$,
Naphtaline.............	$C^{20} H^8$.

Le carbone ne se combine pas directement avec l'hydrogène, mais on peut chercher à réaliser cette combinaison par des procédés indirects et en profitant de l'état naissant, c'est-à-dire de l'aptitude à entrer dans une combinaison nouvelle que possèdent les corps, au moment où ils sortent d'une autre combinaison.

Pour prévenir tout soupçon relatif à l'origine des matières premières employées dans ces expériences, on a tiré le carbone de combinaisons purement minérales et notamment du carbonate de baryte. Car, dans les expériences de synthèse, les résultats ne peuvent être regardés comme concluants que s'ils ont été obtenus avec des composés parfaitement définis, tels que les corps gazeux, volatils ou cristallisés, et s'ils ont été réalisés par une série d'opérations dans lesquelles on a employé seulement des réactifs, des agents et des dissolvants purement minéraux. Les résultats contenus dans ces recherches ont été réalisés avec toute la rigueur des conditions précédentes. Mais les substances d'origine organique, et notamment le charbon, ont été formellement exclues de ces expériences, parce que les résultats auxquels

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLIII, pages 385 et 399 (1855); tome LI, page 81 (1857); tome LII, page 97 (1858).

aurait pu conduire leur emploi seraient nécessairement douteux ; en effet, toutes ces substances, et le charbon en particulier, retiennent presque constamment de petites quantités d'hydrogène, et conservent d'ordinaire une structure spéciale, dépendant de leur origine organique, que l'on ne saurait reproduire à volonté, et dont on ne peut pas apprécier l'influence sur les phénomènes.

La formation des carbures d'hydrogène les plus simples étant démontrée, on peut, avec ces carbures, former des composés oxygénés ; ces composés deviennent à leur tour le point de départ de carbures d'hydrogène plus compliqués que ceux qui leur ont donné naissance ; avec les carbures nouveaux, on forme des combinaisons oxygénées correspondantes et l'on s'élève ainsi, par une série graduelle et régulière de transformations, à des composés de plus en plus compliqués.

L'ensemble de ces résultats va être exposé dans l'ordre suivant :

Première partie. — Transformation des composés oxygénés du carbone en carbures d'hydrogène. On y joindra quelques expériences tentées sur l'azoture de carbone et sur le fer carburé.

Deuxième partie. — Transformation du sulfure de carbone en carbures d'hydrogène.

Troisième partie. — Transformation des chlorures de carbone en carbures d'hydrogène.

Quatrième partie. — Formation de carbures d'hydrogène plus compliqués par l'action de la chaleur sur les acétates et sur les butyrates.

PREMIÈRE PARTIE.

TRANSFORMATION DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CARBONE EN CARBURES D'HYDROGÈNE.

La transformation de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone en carbures d'hydrogène est l'expérience de syn-

thèse la plus concluante que l'on puisse réaliser : car l'acide carbonique et l'oxyde de carbone sont doués de propriétés constantes et nettement définies en vertu de leur état gazeux ; ils peuvent être obtenus, soit avec le carbone lui-même, soit avec une combinaison quelconque de ce corps simple, quel qu'en soit l'état actuel, la stabilité et l'origine, et notamment avec des carbonates naturels, composés purement minéraux et susceptibles d'être toujours reproduits dans un état identique. On peut d'ailleurs prendre à volonté pour point de départ l'acide carbonique ou l'oxyde de carbone : car ces deux corps peuvent être aisément transformés l'un dans l'autre, à l'aide d'agents purement minéraux.

Divers procédés ont été employés dans le cours de ces recherches pour changer les composés oxygénés du carbone en carbures d'hydrogène : ce qui rend surtout ce changement difficile, c'est la stabilité extrême des composés oxygénés du carbone opposée à la facile décomposition des carbures d'hydrogène. Quel que soit l'agent employé, il n'est guère possible de décomposer directement l'oxyde de carbone à une température inférieure à celle du rouge vif, c'est-à-dire à une température inférieure à celle à laquelle cessent d'exister les carbures d'hydrogène, aussi bien que les autres composés organiques. On sait d'ailleurs que l'on ne réussit point en général à produire une combinaison en faisant réagir les corps à une température voisine de celle de la destruction de cette combinaison : car la plupart des faits semblent indiquer que les forces mises en jeu dans la combinaison qui s'effectue à une certaine température, avant de se renverser pour la décomposition à une température plus haute, cessent de donner lieu à des effets sensibles de combinaison ou de décomposition durant un intervalle plus ou moins étendu.

Aussi les procédés de réduction directe des oxydes de carbone par les composés hydrogénés n'ont-ils point fourni

de résultats satisfaisants : il a été nécessaire d'effectuer l'hydrogénation du carbone en deux temps.

D'abord on engage le carbone dans une combinaison organique proprement dite, en produisant l'acide formique par l'union directe de l'oxyde de carbone avec les éléments de l'eau (1).

On obtient ainsi un premier composé ternaire, formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, identique avec l'un de ceux qui se produisent sous l'influence de la vie : il offre, dans sa stabilité et dans ses réactions, les mêmes caractères généraux, c'est-à-dire cette même propriété de se transformer graduellement sous l'influence de forces peu énergiques, en donnant naissance à de nouveaux composés, analogues à lui-même et formés également par l'union du carbone avec l'hydrogène. En vertu de ces propriétés, l'acide formique se prête à la formation de nouveaux composés organiques ; c'est le premier anneau de la série auquel on parvient à rattacher successivement tous les autres.

I. *Transformation de l'acide formique en carbures d'hydrogène. — Synthèse du gaz des marais, du gaz oléfiant et du propylène.*

L'acide formique est un composé ternaire : il est formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Dès lors il suffira d'enlever l'oxygène qu'il renferme par un procédé quelconque, sans détruire l'association du carbone avec l'hydrogène, pour obtenir des carbures d'hydrogène.

Cette élimination de l'oxygène, indépendamment de l'hydrogène, est loin d'être facile. En effet l'acide formique isolé n'est susceptible jusqu'ici que de deux réactions : tantôt l'hydrogène se sépare uni à la moitié de l'oxygène sous forme d'eau, le reste de l'oxygène demeurant uni au carbone sous forme d'oxyde de carbone, c'est-à-dire que l'on re-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 479 (1856).

tourne au point de départ; tantôt le carbone de l'acide formique s'oxyde plus ou moins complétement, l'hydrogène se dégageant à l'état libre ou combiné avec l'oxygène sous forme d'eau. Dans tous les cas, l'hydrogène se sépare sans avoir contracté de combinaison avec le carbone.

Mais voici par quel mécanisme on peut réaliser cette combinaison. Il suffit de désoxyder une portion de l'acide formique aux dépens d'une autre portion, laquelle devient apte à agir sur l'hydrogène : on oppose ainsi à elle-même l'affinité si puissante que le carbone présente vis-à-vis de l'oxygène. Ce partage peut être provoqué par l'intervention d'une base puissante, la baryte, laquelle détermine à une haute température la formation de l'acide carbonique auquel elle demeure combinée. Or l'acide carbonique renferme plus d'oxygène que l'acide formique : la proportion est telle, que si une portion du carbone du formiate de baryte se sépare sous forme de carbonate de baryte en se suroxydant, le reste des éléments sera constitué par du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène à équivalents égaux :

$$C^2 H Ba O^4 = CO^2, Ba O + (C H O).$$

Ce carbone, cet hydrogène et cet oxygène, ainsi mis en rapport à l'état naissant au sein d'une même substance, réagissent les uns sur les autres, de façon à produire toutes les combinaisons stables dans les conditions de l'expérience. Or les trois corps simples sont dans des proportions relatives telles, qu'ils ne peuvent se résoudre entièrement en composés binaires oxygénés; une portion de l'hydrogène ou du carbone se trouvera nécessairement mise en liberté, à moins que ces deux corps n'entrent en combinaison réciproque : ce dernier cas se trouve en effet réalisé sur une portion de la matière entrée en réaction.

D'où résultent des carbures d'hydrogène, parmi lesquels on a pu isoler et caractériser le gaz des marais, le gaz oléfiant et le propylène.

En résumé, l'oxyde de carbone uni aux éléments de l'eau produit l'acide formique, et le formiate de baryte distillé produit des carbures d'hydrogène : c'est le point de départ de la synthèse des matières organiques.

Voici le détail des deux principales expériences, l'une d'elles a été exécutée sur de l'acide formique préparé directement au moyen de l'oxyde de carbone.

Cette expérience étant fondamentale, il est nécessaire de la décrire avec développement. Elle se compose de quatre périodes successives :

1°. Production du formiate de potasse avec des éléments minéraux.

2°. Transformation du formiate de potasse en formiate de baryte.

3°. Distillation du formiate de baryte.

4°. Isolement du gaz oléfiant et du propylène ; transformation du gaz oléfiant en sulfovinate de baryte.

1. On a préparé de l'oxyde de carbone en chauffant au rouge vif un mélange de limaille de fer et de carbonate de baryte naturel ; ce gaz se trouve ainsi formé à l'aide d'éléments minéraux et susceptibles d'être reproduits à volonté dans leur état actuel. Après avoir lavé préalablement cet oxyde de carbone dans la potasse et dans l'acide sulfurique, on en a rempli soixante ballons, de 1 litre chacun, contenant de la potasse. Voici le mode opératoire relatif à ce remplissage. On choisit des ballons à long col, suffisamment épais pour résister à la pression d'une atmosphère, on les lave, on les sèche ; puis on introduit dans chacun d'eux 8 à 10 grammes d'eau et 8 à 10 grammes de potasse solide, parfaitement exempte de matières organiques. On étrangle à la lampe le col du ballon sur deux points, de façon à le terminer par une sorte d'ampoule à l'extrémité de laquelle on puisse fixer un caoutchouc.

A ce caoutchouc on adapte un robinet qui se trouve ainsi

annexé au ballon. On met en communication ce robinet, à l'aide d'un second tube de caoutchouc suivi d'un tube de plomb, avec une machine pneumatique, et on fait le vide dans le ballon, aussi exactement que possible. Cela fait, on ferme le robinet du ballon, on détache le caoutchouc qui le joint au tube de plomb et on le met en communication avec un gazomètre rempli d'oxyde de carbone; on ouvre avec précaution le robinet du ballon et ceux du gazomètre, de façon à produire un remplissage graduel et régulier; l'eau contenue dans le réservoir du gazomètre remplace à mesure le gaz qui s'écoule dans le ballon, et son niveau permet de remplir le ballon d'oxyde de carbone sous une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique. A ce moment, on ferme tous les robinets, on détache le ballon, on le transporte près de la lampe d'émailleur, on ouvre son robinet et on ferme le ballon à la lampe en effilant l'étranglement compris entre le col et son ampoule.

Quand tous les ballons sont remplis, on les emballe avec du foin et des linges dans de grandes chaudières, on remplit d'eau les chaudières et on fait bouillir, en renouvelant l'eau à mesure qu'elle s'évapore.

A la fin de chaque semaine, on retire de la chaudière et on ouvre sous le mercure un petit ballon destiné à servir de témoin : l'absorption de l'oxyde de carbone n'a été trouvée complète qu'au bout de trois semaines, durant lesquelles la température des chaudières avait été maintenue à 100 degrés pendant plus de deux cents heures. Le temps nécessaire pour obtenir ce résultat est plus long que celui qui a été indiqué à l'occasion de la synthèse de l'acide formique : cette différence de durée paraît due à la proportion de potasse, beaucoup plus faible dans la dernière expérience que dans les premières.

2. L'absorption de l'oxyde de carbone et sa transformation en formiate de potasse étant terminées, il est nécessaire d'isoler l'acide formique et de le changer en formiate de baryte. C'est ce qu'il est facile de réaliser. Il suffit de sa-

turer la potasse par l'acide sulfurique et de distiller pour isoler l'acide formique; puis on le sature par du carbonate de baryte et on obtient par évaporation le formiate de baryte.

A cet effet, on ouvre les ballons, on en délaye le contenu dans une quantité d'eau distillée la plus petite possible, on les rince avec un peu d'eau : on obtient ainsi une dissolution aqueuse de formiate de potasse renfermant un excès d'alcali et diverses substances minérales empruntées au verre des ballons; on la sature exactement par de l'acide sulfurique pur étendu de son volume d'eau; dans la liqueur cristallise du sulfate de potasse que l'on sépare par décantation; on ajoute alors à cette liqueur une proportion d'acide sulfurique suffisante pour saturer toute la potasse unie à l'acide formique, et on distille avec ménagement. Quand la plus grande partie de l'eau chargée d'acide formique a distillé, on laisse refroidir, et on sépare une nouvelle proportion de sulfate de potasse cristallisé; on continue la distillation. Vers la fin, on ajoute de l'eau dans la cornue et on prolonge la distillation, en répétant cette addition d'eau jusqu'à ce que le liquide distillé ne présente plus sensiblement de réaction acide. On réunit alors tous les liquides obtenus par la distillation : ils renferment l'acide formique; on le sature par le carbonate de baryte, en complétant la saturation sous l'influence d'une légère chaleur, et on évapore à cristallisation la liqueur filtrée.

Le poids du formiate de baryte obtenu s'est élevé à près de 300 grammes.

3. On l'a soumis à l'action de la chaleur pour obtenir les carbures d'hydrogène.

Les carbures que l'on se propose d'isoler peuvent être de trois espèces : les uns liquides ou solides; les autres gazeux et susceptibles de former des bromures liquides, volatils et définis, tels sont le gaz oléfiant et le propylène; enfin les derniers sont gazeux et incapables de s'unir directement au brome dans les conditions ordinaires, tel est le gaz des

marais. Les appareils sont disposés de façon à obtenir séparément ces trois espèces de composés. En voici la description :

Le formiate de baryte est contenu dans une cornue de grès verni d'une capacité inférieure à un demi-litre. La cornue communique avec deux petits flacons vides et entourés d'eau froide, placés l'un à la suite de l'autre et destinés à la condensation des liquides; puis vient une éprouvette à pied, de forme ovoïde, contenant 30 à 40 grammes de brome placés sous une couche d'eau. Les gaz, dégagés par la cornue et refroidis dans les deux premiers flacons, barbotent dans le brome liquide ; le gaz oléfiant et le propylène s'y condensent sous forme de bromures liquides; les gaz non absorbés passent, mélangés avec la vapeur du brome, sur la cuve à eau où ils sont recueillis. Afin de diminuer les chances de fuite qui résultent de la porosité de la cornue, tout l'appareil doit être construit de façon à permettre le dégagement des gaz sous des pressions aussi faibles que possible, sans nuire toutefois à leur absorption par le brome.

Le brome, seul réactif employé dans cette expérience pour la condensation des carbures, ne contenait pas de matière organique en proportion sensible : car 300 grammes de ce brome se sont dissous dans une lessive alcaline, sans laisser de résidu; et 300 grammes du même brome ont pu être évaporés dans un courant d'hydrogène pur sans laisser davantage de résidu.

L'appareil disposé, on chauffe la cornue en l'entourant de charbons avec précaution : les gaz se dégagent, traversent le brome et sont recueillis sur la cuve à eau. Dans les deux premiers flacons se condensent de l'eau et une petite quantité de liquides empyreumatiques.

Quand l'expérience est terminée, on étudie les produits auxquels elle a donné naissance.

La cornue refroidie est brisée pour en examiner le con-

tenu : c'est du carbonate de baryte pur ou sensiblement, mêlé intimement avec une petite proportion de carbone noir et amorphe. Ce carbone est remarquable par son origine; car il vient du carbonate de baryte primitif, et consécutivement du carbone de l'oxyde de carbone.

Le liquide contenu dans les flacons est formé de deux couches : la plus grande masse est de l'eau chargée d'une faible proportion de substances empyreumatiques; au fond des vases se trouvent quelques gouttes d'un liquide goudronneux dont l'odeur est tout à fait analogue à celle des produits de la distillation du sucre ou de l'acide tartrique. La quantité de ce liquide était trop faible pour permettre un examen plus approfondi; mais il est évident que c'est là un composé hydrocarboné complexe, analogue à ceux qui prennent naissance dans la destruction par la chaleur des composés organiques proprement dits.

Le brome, dissous dans une lessive de soude moyennement concentrée et employée en excès, a abandonné plusieurs grammes d'un liquide neutre, plus dense que l'eau, analogue à la liqueur des Hollandais et sur lequel on reviendra tout à l'heure.

Les gaz recueillis par la cuve à eau sont un mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'hydrogène et de gaz des marais : la proportion de ces gaz varie aux diverses époques de l'expérience. Voici les détails de l'analyse d'un échantillon recueilli vers le milieu de la distillation et privé d'acide carbonique par l'action de la potasse :

100 volumes de ce gaz, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni

59,5 volumes d'acide carbonique; la diminution finale, due à la disparition du gaz brûlé et de l'oxygène employé dans cette combustion, était égale à

164,2 volumes. Après l'absorption de l'oxygène excédant, il est resté

0,5 volumes d'azote (provenant des appareils).

D'où l'on déduit pour la composition de ce gaz :

Gaz des marais.	10,0
Oxyde de carbone.	49,5
Hydrogène.	40,0
Azote.	0,5
	100,0

Ces nombres établissent la formation du gaz des marais ou hydrogène protocarboné, $C^2 H^4$, dans la distillation du formiate de baryte. Les autres carbures d'hydrogène ont été condensés sous forme de bromures; il est nécessaire de les régénérer à l'état libre.

4. La condensation du gaz oléfiant et du propylène dans le brome permet de séparer ces carbures d'hydrogène des autres gaz combustibles produits simultanément : on les recueille ainsi, quelque faible que soit leur proportion ; et la formation de bromures liquides, définis, inattaquables à froid, et même à une température de 50 à 60 degrés, par une lessive alcaline étendue ou concentrée, fournit un premier indice de l'existence des carbures qui possèdent la composition de l'hydrogène bicarboné.

On purifie ces bromures en les distillant avec ménagement : la plus grande quantité distille au voisinage de 130 degrés, une proportion sensible de 130 à 150 degrés, quelques gouttes passent encore à une température plus haute.

Ces degrés de volatilité correspondent aux points d'ébullition du bromure de gaz oléfiant, du bromure de propylène, etc. Mais les indices obtenus dans les expériences précédentes doivent être contrôlés par des analyses et par une étude directe des carbures d'hydrogène. Il est donc nécessaire de décomposer les bromures et d'en séparer le brome, afin d'isoler à l'état libre les carbures dont on soupçonne l'existence.

On opère cette régénération en faisant réagir sur les bro-

mures, du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium à la température de 275 degrés, conformément aux procédés décrits dans le Mémoire relatif aux substitutions inverses. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 54.)

En opérant sur le mélange des bromures préparés dans les expériences précédentes, et distribués dans trois tubes, on a obtenu plus d'un demi-litre de gaz régénéré. On sait que le carbone de ce gaz provient de 60 litres d'oxyde de carbone.

Ce gaz est un mélange de gaz oléfiant, de propylène, d'hydrure d'éthyle, d'un peu d'acide carbonique et d'une trace d'azote. Le gaz oléfiant et le propylène sont régénérés directement de leurs bromures, tandis que l'acide carbonique et l'hydrure d'éthyle sont des produits secondaires développés au moment de cette régénération; l'azote vient de l'air des appareils.

Pour simplifier l'exposition des résultats, on a retranché dans les calculs le volume de l'acide carbonique absorbé par la potasse, et celui de l'azote, lequel est connu par une mesure directe opérée après la combustion et l'absorption de l'excès d'oxygène.

Voici quels nombres a fournis l'analyse des gaz combustibles :

On a analysé par combustion une portion de ce gaz :

100 volumes ont fourni

215 volumes d'acide carbonique, et la diminution finale due à la disparition du gaz combustible et de l'oxygène correspondant était égale à

427 volumes.

De ces nombres on peut conclure la composition quantitative du gaz analysé, pourvu que sa nature soit établie qualitativement. Or on prouvera tout à l'heure qu'il ne renferme que trois gaz combustibles : le gaz oléfiant, le propylène et l'hydrure d'éthyle :

1 volume de gaz oléfiant, $C^4 H^4$, produit 2 volumes d'acide carbonique et la diminution finale est égale à 4 volumes;

1 volume de propylène, $C^6 H^6$, produit 3 volumes d'acide carbonique et la diminution finale est égale à $5 \frac{1}{2}$ volumes;

1 volume d'hydrure d'éthyle, $C^4 H^6$, produit 2 volumes d'acide carbonique et la diminution finale est égale à $4 \frac{1}{2}$ volumes.

Soient donc x le volume du gaz oléfiant, y celui du propylène, z celui de l'hydrure d'éthyle; on pourra exprimer le volume primitif du mélange

$$100 = x + y + z;$$

le volume de l'acide carbonique produit

$$215 = 2x + 3y + 2z,$$

et la diminution finale due à la disparition du gaz combustible et de l'oxygène employé à le brûler,

$$427 = 4x + 5 \tfrac{1}{2} y + 4 \tfrac{1}{2} z.$$

D'où l'on tire :

Gaz oléfiant..........	x =	76
Propylène..........	y =	15
Hydrure d'éthyle.....	z =	9

L'analyse qualitative de ce gaz peut être effectuée à l'aide de deux dissolvants, le brome et l'acide sulfurique concentré. Le brome absorbe le gaz oléfiant et le propylène, mais respecte l'hydrure d'éthyle, dont on peut ensuite déterminer la nature par l'analyse eudiométrique. L'acide sulfurique concentré absorbe le propylène presque immédiatement, et il ne dissout le gaz oléfiant qu'à l'aide d'une agitation violente et soutenue pendant 3000 secousses. Ce dernier phénomène caractérise à lui seul le gaz oléfiant, car aucun autre gaz ne présente rien d'analogue.

La nature même de ce gaz, aussi bien que celle du propylène, peuvent être déterminées par des mesures rigou-

reuses en comparant les résultats de l'analyse eudiométrique du gaz primitif avec ceux de l'analyse du résidu dépouillé de gaz oléfiant et de propylène, soit par l'action du brome, soit par l'action d'abord immédiate, puis prolongée, de l'acide sulfurique.

A cette fin on a analysé :

1°. Une portion du gaz après lui avoir fait subir l'action du brome;

2°. Une portion du gaz après lui avoir fait subir l'action prolongée de l'acide sulfurique;

3°. Enfin une portion du gaz après lui avoir fait subir seulement la première action de ce même acide.

Voici les résultats de l'analyse eudiométrique des gaz combustibles obtenus dans ces trois conditions, et rapportés à 100 volumes du gaz primitif :

1°. 9 volumes du gaz combustible non absorbable par le brome ont fourni
18,1 volumes d'acide carbonique, et la diminution finale a été trouvée égale à
40,8 volumes.

Ces nombres conduisent à la composition de l'hydrure d'éthyle, $C^4 H^6$; car

9 volumes de ce gaz doivent produire
18 volumes d'acide carbonique, avec une diminution finale égale à
40,5 volumes.

2°. De même,

9 volumes du gaz combustible non dissous par l'acide sulfurique au bout de 3000 secousses ont fourni
18,2 volumes d'acide carbonique, et la diminution finale a été trouvée égale à
41 volumes.

Ces nombres conduisent également à la composition de l'hydrure d'éthyle.

3°. Enfin

85 volumes du gaz privé de propylène par la première action de l'acide sulfurique ont fourni
170 volumes d'acide carbonique, la diminution totale étant égale à
345 volumes.

Ce gaz étant un mélange de gaz oléfiant et d'hydrure d'éthyle, on peut en calculer les proportions relatives. Soient x le volume du gaz oléfiant et y le volume de l'hydrure d'éthyle, on a

$$85 = x + y,$$
$$170 = 2x + 2y,$$
$$345 = 4x + 4\tfrac{1}{2}y,$$

d'où

x = gaz oléfiant = 75,
y = hydrure d'éthyle = 10,

nombres qui s'accordent sensiblement avec ceux de la première analyse eudiométrique.

Les résultats des diverses analyses eudiométriques qui précèdent se contrôlent les uns les autres et sont indépendants de toute mesure relative aux volumes gazeux dissous par le brome et par l'acide sulfurique : ils suffisent donc pour établir la nature des gaz analysés.

Toutefois, pour plus de certitude, on a cru utile d'établir deux vérifications nouvelles, l'une tirée des mesures relatives aux volumes gazeux absorbés par le brome et par l'acide sulfurique concentré ; l'autre de la comparaison de ces mesures avec les quatre analyses qui précèdent.

Voici la première vérification :

100 volumes du gaz primitif traités par le brome se sont réduits à
8,7 volumes. L'absorption, égale à
91,3 volumes, représente le gaz oléfiant et le propylène réunis.

100 volumes du gaz primitif, agités quinze à vingt fois avec l'acide sulfurique concentré, ont perdu
15 volumes (propylène).

Et il est resté

85 volumes. L'agitation prolongée pendant 3000 secousses a réduit le gaz à
9,5 volumes. La seconde absorption, caractéristique du gaz oléfiant, représente donc
75,5 volumes.

Or, d'après les analyses eudiométriques seulement,

100 volumes de gaz sont formés par
76 volumes de gaz oléfiant; } 91
15 volumes de propylène; }
9 volumes d'hydrure d'éthyle.

On voit que tous ces résultats s'accordent dans les limites des petites erreurs que comporte toute détermination numérique.

Enfin la comparaison entre les résultats des analyses eudiométriques et les résultats des analyses par le brome et par l'acide sulfurique peut être présentée sous une forme un peu différente de la précédente, mais plus propre à mettre en évidence la nature et la composition des gaz examinés :

100 volumes du gaz primitif ont fourni dans l'eudiomètre
215 volumes d'acide carbonique, avec une diminution finale égale à
427 volumes.

Or ces 100 volumes agités quinze à vingt fois avec l'acide sulfurique ont perdu

15 volumes, et les
85 volumes restants ont fourni
170 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
345 volumes.

D'où il suit que les

15 volumes de gaz absorbés immédiatement par l'acide sulfurique ont fourni 215 — 170, ou
45 volumes d'acide carbonique, la diminution finale (gaz combustible et oxygène employé à le brûler) qui leur correspond étant égale à 427 — 345, ou
82 volumes.

Ces nombres s'accordent avec la composition du propylène, car

15 volumes de propylène, $C^6 H^6$, fournissent
45 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
82,5 volumes.

Ceci établit la nature du propylène par sa composition.

Celle du gaz oléfiant se démontre de la même manière : car les

85 volumes précédents, agités 3000 fois avec l'acide sulfurique concentré, ont perdu
75,5 volumes, et les
9,5 volumes restants, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
19,2 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
43,3 volumes.

D'où il suit que les

75,5 volumes de gaz absorbés en dernier lieu par l'acide sulfurique ont fourni 170 — 19,2 ou
150,8 volumes d'acide carbonique, la diminution (gaz combustible et oxygène employé à le brûler) correspondante étant égale à 345 — 43,3 ou
301,7 volumes.

Ces nombres s'accordent avec la composition du gaz

oléfiant, car

75,5 volumes de gaz oléfiant, $C^4 H^4$, fournissent
151 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
302 volumes.

Les analyses qui précèdent établissent la formation du gaz oléfiant et du propylène au moyen du formiate de baryte préparé avec de l'oxyde de carbone, c'est-à-dire avec des éléments purement minéraux. L'identité du gaz oléfiant ainsi formé avec le gaz oléfiant ordinaire résulte, non-seulement de sa composition, mais du mode d'action caractéristique qu'exerce sur ce gaz l'acide sulfurique concentré. Pour la confirmer, on a poussé jusqu'au bout l'étude des produits définis de cette dernière réaction.

On a pris le gaz régénéré des bromures et non employé dans les analyses : son volume s'élevait à près d'un demi-litre. On l'a agité pendant une minute avec l'acide sulfurique concentré pour éliminer le propylène. Le reste du gaz a été introduit dans un flacon et agité 3000 fois avec une autre proportion d'acide sulfurique concentré. Au bout de ce temps, tout le gaz oléfiant s'est trouvé combiné avec l'acide sulfurique, sous forme d'acide sulfovinique ; on a étendu d'eau le liquide et on l'a saturé par du carbonate de baryte ; la liqueur filtrée et évaporée d'abord au bain-marie, puis dans le vide, a fourni des cristaux définis de sulfovinate de baryte.

Ainsi, dans la série des expériences qui précèdent et dont l'exécution a duré plusieurs mois, le carbone contenu dans le carbonate de baryte, après avoir été changé successivement en oxyde de carbone, en formiate de potasse, en acide formique, en formiate de baryte, en gaz oléfiant, en bromure de ce gaz, en gaz oléfiant pour la seconde fois, enfin en acide sulfovinique et en sulfovinate de baryte, après avoir passé par dix combinaisons successives et tra-

versé cinq fois l'état gazeux, sans jamais avoir été en contact avec aucune substance organique, se trouve définitivement fixé dans un composé organique cristallisé, défini, et dont la transformation en alcool ne présente aucune difficulté. Cette expérience démontre donc complétement la formation de l'alcool au moyen d'éléments purement minéraux : le carbonate de baryte et l'eau sont les seuls composés qui aient fourni leurs éléments à l'alcool formé.

L'expérience fondamentale qui vient d'être développée avait été précédée par un grand nombre d'autres, exécutées sur les formiates préparés par des procédés plus faciles, et destinées à fixer les conditions de l'expérience principale.

Parmi ces essais, on décrira seulement le suivant, dans lequel la transformation en alcool du gaz oléfiant des formiates a été poussée jusqu'au bout. Cet essai, exécuté sur une proportion de matière plus considérable, a été spécialement consacré à étudier la nature et les proportions relatives des produits multiples formés dans la décomposition du formiate de baryte par la chaleur.

On a préparé cette fois le formiate de baryte au moyen de l'acide formique produit aux dépens de l'acide oxalique, c'est-à-dire non plus aux dépens de l'oxyde de carbone libre, mais aux dépens de l'oxyde de carbone naissant. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e s., XLVI, p. 484.)

On a saturé 1 kilogramme d'acide formique par du carbonate de baryte et on a fait cristalliser le formiate de baryte; on a mis de côté les dernières eaux mères, afin de prévenir tout soupçon relatif à la pureté du sel, et on a opéré seulement sur les 2 kilogrammes de formiate de baryte obtenus en premier lieu.

On a distillé en deux fois cette proportion de formiate de baryte préalablement desséché, en opérant exactement comme il a été dit précédemment; les appareils étaient disposés de la même manière et se composaient :

1°. D'une cornue de grès;

2°. De deux petits flacons vides destinés à recueillir les liquides;

3°. De deux éprouvettes ovoïdes contenant le brome destiné à condenser les carbures;

4°. D'un flacon laveur contenant de la soude;

5°. D'une cuve à eau pour recueillir les gaz.

A la fin de l'expérience, la cornue renferme un mélange de carbonate de baryte et de carbone noir et amorphe, dans la proportion de 1,1 de carbone pour 98,9 de carbonate de baryte.

Les premiers flacons contiennent 50 grammes d'eau chargée d'une faible proportion de substances pyrogénées, et environ 1gr,5 d'une huile pesante, empyreumatique, insoluble dans l'eau et analogue à celle qui se forme dans la distillation du sucre.

Le brome des éprouvettes, dissous dans une lessive de soude employée en excès, a abandonné près de 25 grammes de bromures liquides analogues à la liqueur des Hollandais.

Les gaz recueillis sur la cuve à eau sont un mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'hydrogène et de gaz des marais; leur proportion relative varie extrêmement d'une opération à l'autre et jusque dans la durée d'une même opération.

Voici le détail de l'analyse de deux échantillons recueillis dans des expériences distinctes : l'un sur le mercure sans avoir subi de lavage alcalin, l'autre sur l'eau, après avoir été privé de son acide carbonique par les alcalis.

100 volumes du premier gaz, traités par la potasse, ont perdu
16 volumes d'acide carbonique; le résidu brûlé dans l'eudiomètre a fourni
41 volumes d'acide carbonique; et la diminution finale, due à la disparition du gaz combustible et de l'oxygène correspondant, s'est trouvée égale à
131 volumes. Après l'élimination de l'excès d'oxygène, il est resté
1 volume d'azote.

D'où l'on déduit que

100 volumes de ce gaz renferment :

Gaz des marais.......... ...	4
Oxyde de carbone.........	37
Hydrogène..............	42
Acide carbonique.........	16
Azote..................	1
	100

Pour contrôler cette analyse, on a traité une autre portion du gaz par la potasse, puis par le protochlorure de cuivre en solution chlorhydrique; ce dernier était destiné à absorber l'oxyde de carbone; il a produit une diminution de volume égale à 37,5 centièmes.

On a fait détoner le résidu.

47 volumes du résidu ont fourni
4 volumes d'acide carbonique, et la diminution finale a été trouvée égale à
74,5 volumes. Il est resté
1 volume d'azote.

D'où l'on déduit que ces 47 volumes étaient formés de

Gaz des marais............	4
Hydrogène...............	42
Azote..................	1

Résultat concordant avec le précédent, et concourant de même à établir la formation du gaz des marais dans la distillation du formiate de baryte.

Cette formation résulte encore de l'analyse suivante faite sur un gaz privé de son acide carbonique et recueilli sur l'eau dans une autre expérience :

100 volumes de ce gaz, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
50 volumes d'acide carbonique; la diminution finale était égale à
166,5 volumes. Le volume de l'azote était inférieur à $\frac{1}{500}$.

D'où l'on déduit pour la composition de ce gaz :

Gaz des marais...........	11
Oxyde de carbone.........	39
Hydrogène..............	50
	100

Ces analyses, et plusieurs autres qu'il serait superflu de transcrire, confirment la formation du gaz des marais dans la distillation des formiates.

Les bromures d'hydrogène carbonés ont été l'objet d'une étude particulière. On les a isolés et distillés; on a obtenu à l'aide de deux séries successives de distillations fractionnées:

1°. Un liquide neutre, volatil vers 130 degrés et présentant les propriétés du bromure de gaz oléfiant : c'est le produit principal ;

2°. Un liquide neutre, volatil entre 145 et 150 degrés, présentant les propriétés du bromure de propylène : ce liquide est beaucoup moins abondant que le précédent ;

3°. Une petite quantité de liquides bromurés volatils de 150 à 190 degrés, et même de liquides non volatils à cette dernière température, à laquelle le mélange sur lequel on opère commence à se décomposer.

D'après les expériences relatives à la distillation des acétates, des butyrates, etc., qui seront développées plus loin, il est probable que les derniers liquides bromurés renferment du bromure de butylène, du bromure d'amylène, etc. ; mais leur proportion était trop faible pour permettre un examen approfondi.

On a régénéré le gaz oléfiant et le propylène de leurs bromures en chauffant ces derniers composés à 275 degrés avec de l'eau de cuivre et de l'iodure de potassium.

Voici l'analyse des gaz combustibles fournis par ces deux bromures.

Bromure de gaz oléfiant.

D'une part :

100 volumes du gaz combustible régénéré (1) du bromure de gaz oléfiant et privé d'acide carbonique ont été brûlés dans l'eudiomètre; ils ont donné

184 volumes d'acide carbonique, la diminution finale (gaz combustible et oxygène correspondant) étant égale à

373 volumes.

D'autre part :

100 volumes du même gaz ont été privés de gaz oléfiant par l'action du brome, lequel a absorbé

84 volumes ; et

16 volumes du résidu, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni

16 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à

37,5 volumes.

Enfin 100 volumes du gaz primitif, traité par l'acide sulfurique monohydraté, en ont éprouvé l'action d'une manière lente et graduelle; au bout de 3000 secondes, 83,5 volumes se sont trouvés absorbés; les caractères de cette absorption suffisent pour prouver que le gaz absorbé est du gaz oléfiant.

Les mesures obtenues dans les expériences qui précèdent permettent de calculer la composition du mélange gazeux analysé par plusieurs procédés déduits de données différentes qui se contrôlent les unes les autres.

Cette composition est la suivante :

Gaz primitif, 100 volumes.

Gaz oléfiant, $C^4 H^4$.	84,0
Hydrure d'éthyle, $C^4 H^6$. .	4,5
Oxyde de carbone.	7,0
Hydrogène.	4,5
	100,0

(1) On a déduit l'azote.

Gaz non absorbable par le brome, 16 volumes.

Hydrure d'éthyle, $C^4 H^6$..	4,5
Hydrogène...........	4,5
Oxyde de carbone.....	7,0
	16,0

Pour calculer ces nombres on a employé deux procédés très-différents, lesquels conduisent à peu près aux mêmes résultats.

D'un côté on compare le système des six équations eudiométriques obtenues directement, sans s'occuper en aucune façon des mesures relatives à l'action des dissolvants, et on conclut de cette comparaison l'existence et la proportion du gaz oléfiant et des autres éléments du mélange.

D'autre part, on a tenu compte des résultats fournis par les absorbants et on s'en est servi pour calculer la composition du mélange gazeux; les résultats fournis par cette seconde méthode s'accordent suffisamment avec ceux de la première, qui en est tout à fait distincte et indépendante.

Voici comment s'exécutent ces calculs :

Première méthode.

100 volumes du gaz primitif ont donné
184 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant de
373 volumes.
16 volumes du gaz non absorbé par le brome ont donné
16 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant de
37,5 volumes.

Soient x le volume du gaz absorbé par le brome et y le volume du gaz qu'il n'absorbe pas;

x fournira nx volumes d'acide carbonique, et y, d'après l'expérience, y volumes du même gaz; la diminution finale correspondant à x et à l'oxygène nécessaire pour le brûler sera $n'x$ volumes, et la diminution finale correspondant à y sera $\frac{37,5}{16}y$ volumes.

On a donc

$$100 = x + y,$$
$$184 = nx + y,$$
$$373 = n'x + \frac{37,5}{16} y.$$

Éliminant y,

$$(16n' - 37,5)x = 2218,$$
$$(n - 1)x = 84,$$

Éliminant x,

$$\frac{16n' - 37,5}{n - 1} = \frac{2218}{84}.$$

Enfin, remarquant que tous les gaz hydrocarbonés connus insolubles dans l'eau et absorbables par le brome, sont compris dans la formule

$$C^{2N} H^{2N},$$

ce qui donne entre n et n' la relation

$$n' = \frac{3}{2} n + 1,$$

relation entre l'acide carbonique et les volumes réunis du gaz combustible et de l'oxygène qui l'ont fourni, on tire

$$n = \frac{206}{101} = 2,04;$$

c'est-à-dire que le gaz de la formule

$$C^{2N} H^{2N},$$

absorbable par le brome, fournit sensiblement deux fois son volume d'acide carbonique: c'est donc du gaz oléfiant, $C^4 H^4$.

Sa proportion centésimale $x = 81$.

Sa nature se trouve ainsi établie, indépendamment de la nature qualitative du mélange gazeux non absorbable par le brome.

La composition des 16 volumes de gaz non absorbable

par le brome qui ont été soumis à l'analyse, peut se représenter soit par 7 volumes d'oxyde de carbone, 4,5 volumes d'hydrogène, 4,5 volumes d'hydrure d'éthyle; soit par 7 volumes d'oxyde de carbone et 9 volumes de gaz des marais : car ces deux systèmes fournissent exactement les mêmes résultats eudiométriques et sont équivalents. Mais on a préféré admettre l'existence de l'hydrure d'éthyle, en raison des résultats obtenus dans l'action dissolvante de l'alcool absolu, et surtout parce que la formation de ce gaz, à l'exclusion du gaz des marais, a été établie d'une manière rigoureuse dans des expériences faites sur le bromure de gaz oléfiant préparé avec le gaz oléfiant pur.

D'après les nombres cités plus haut,

100 volumes de gaz primitif traités par le brome ont perdu
84 volumes.
100 volumes de ce gaz primitif, traités par l'acide sulfurique, ont perdu
83,5 volumes,

et l'absorption par l'acide sulfurique a présenté les phénomènes caractéristiques de celle du gaz oléfiant. Or, d'après la combinaison des six équations eudiométriques, et l'hypothèse que le gaz absorbé par le brome présentait la composition $C^{2N}H^{2N}$, on a vu que

100 volumes du gaz primitif renfermaient
81 volumes de gaz oléfiant.

Ces divers résultats s'accordent suffisamment, surtout si l'on remarque que le dernier résulte de la combinaison de six données numériques dont chacune est sujette aux petites erreurs inévitables dans les expériences.

Deuxième méthode.

On vient de calculer la nature et la proportion du gaz oléfiant dans le mélange gazeux, en s'appuyant exclusive-

ment sur les équations eudiométriques; mais ce calcul exige dans les mesures une extrême précision, car la moindre erreur fait varier, dans une proportion considérable, les inconnues qui se multiplient l'une par l'autre; aussi, dans la plupart des cas, est-il beaucoup plus sûr de calculer directement les résultats eudiométriques et de les comparer aux volumes absorbés par le brome et par l'acide sulfurique.

Ce contrôle, indépendant de toute hypothèse sur la nature du gaz combustible absorbable par le brome, peut servir à établir sa composition; les calculs auxquels il conduit définissent plus clairement la nature du gaz absorbable par le brome.

En effet,

100 volumes du gaz primitif ont donné
184 volumes d'acide carbonique, la diminution finale (gaz combustible et oxygène employé à le brûler) étant de
373 volumes.

Le brome a dissous

84 volumes, et les
16 volumes restants ont fourni
16 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
37,5 volumes.

Donc :

84 volumes du gaz absorbable par le brome fournissent 184 − 16 =
168 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à 373 − 37,5 =
335,5 volumes.

Ces nombres s'accordent avec la composition du gaz

oléfiant, car

84 volumes de ce gaz fournissent
168 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
336 volumes.

Ainsi l'un des bromures préparés avec les gaz du formiate de baryte a régénéré du gaz oléfiant.

Avant d'exposer les transformations que l'on a fait éprouver à ce gaz, il est nécessaire d'étudier les gaz régénérés du bromure de propylène produit avec le même formiate de baryte.

Bromure de propylène.

100 volumes du mélange gazeux combustible produit au moyen du bromure de propylène, privé au préalable d'acide carbonique, ont été brûlés dans l'eudiomètre; ils ont fourni

210,5 volumes d'acide carbonique, la diminution totale (gaz combustible et oxygène qui l'a brûlé) étant égale à
440 volumes.

100 volumes du même gaz ont été privés de propylène par l'action du brome, lequel a dissous

55 volumes; et
45 volumes du résidu, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
45 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
134,5 volumes.

Enfin 100 volumes de gaz primitif agités avec l'acide sulfurique concentré ont perdu immédiatement 54 volumes; l'acide employé dans cette expérience avait pris l'odeur caractéristique et analogue à celle du cyprès que possède une dissolution de propylène dans l'acide sulfurique.

D'après l'ensemble des mesures et des propriétés précé-

dentes, 100 volumes du gaz primitif peuvent être regardés comme formés de

Propylène, C^6H^6	55
Hydrure de propyle, C^6H^8	15
Hydrogène	30
	100

et 45 volumes du gaz non absorbable par le brome peuvent être regardés comme un mélange de

Hydrure de propyle	15
Hydrogène	30
	45

La composition du gaz non absorbable par le brome peut se représenter soit par 15 volumes d'hydrure de propyle et 30 volumes de gaz hydrogène, soit par 45 volumes de gaz des marais, car ces deux systèmes fournissent les mêmes résultats eudiométriques; mais on a préferé admettre l'existence de l'hydrure de propyle, parce que l'action dissolvante de l'alcool absolu démontre dans ce gaz l'existence de deux parties distinctes, l'une (hydrure de propyle) très-soluble, l'autre (hydrogène) presque insoluble dans ce menstrue. D'ailleurs la formation de l'hydrure de propyle, à l'exclusion du gaz des marais, a été établie d'une manière directe dans des expériences faites sur le bromure de propylène préparé avec le propylène pur.

La nature du gaz absorbable par le brome peut être contrôlée d'une manière plus directe en comparant les mesures eudiométriques avec les mesures par absorption.

En effet,

55 volumes de ce gaz ont fourni 210,5 — 45 ou
165,5 volumes d'acide carbonique, la diminution finale (gaz combustible et oxygène qui l'a brûlé) étant égale à 440 — 134,5 ou
305,5 volumes.

Or

55 volumes de propylène, C^6H^6, fournissent
165 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
302,5 volumes,

nombres qui s'accordent sensiblement avec les précédents.

Ainsi le second bromure défini obtenu avec les gaz du formiate de baryte a régénéré du propylène.

La formation du propylène et celle du gaz oléfiant aux dépens des éléments du formiate de baryte est établie par les expériences qui précèdent, car ces gaz ont été obtenus en nature à la suite d'une série de transformations définies. On s'est demandé si ces gaz préexistent parmi les produits de la distillation du formiate de baryte, ou bien si les bromures dont on peut les extraire sont formés par la réaction du brome sur les liquides pyrogénés qui se développent dans cette distillation. Comme la presque totalité de ces liquides se trouve condensée dans les deux flacons qui précèdent le brome, il est facile d'éclaircir ce doute par l'expérience directe. Or l'action du brome, tant sur les liquides aqueux condensés que sur l'huile empyreumatique qu'ils surnagent, n'a fourni que des traces très-douteuses de composés liquides insolubles dans une dissolution de potasse; ce ne sont donc pas les liquides pyrogénés qui ont pu donner naissance aux bromures de gaz oléfiant et de propylène, et on est conduit à admettre la préexistence de ces carbures d'hydrogène au sein des produits gazeux de la distillation du formiate de baryte.

Le gaz oléfiant régénéré dans les expériences qui précèdent, a été soumis à une série de transformations définies, de façon à établir avec certitude son identité complète avec le gaz oléfiant ordinaire.

Dans ce but, on l'a agité avec l'acide sulfurique concen-

tré jusqu'à ce qu'il fût complétement absorbé et changé en acide sulfovinique; puis l'acide a été étendu d'eau avec précaution, de façon à éviter tout dégagement notable de chaleur; on a saturé par du carbonate de baryte, filtré, évaporé au bain-marie pour obtenir du sulfovinate de baryte. Ce sel est défini par sa cristallisation en tables rhomboïdales douées d'un éclat tout particulier. Mêlé intimement avec du benzoate de potasse, introduit dans une cornue tubulée et chauffé au bain d'huile entre 200 et 220 degrés, il a fourni de l'éther benzoïque, c'est-à-dire un nouveau composé caractéristique. Cet éther benzoïque, chauffé à 100 degrés dans un tube scellé avec une dissolution aqueuse de potasse, s'est dissous entièrement et décomposé en régénérant du benzoate de potasse et de l'alcool. Enfin on a pu isoler par une dernière distillation cet alcool lui-même.

Ainsi le gaz oléfiant, formé au moyen des éléments du formiate de baryte, a pu être changé successivement en acide sulfovinique, sulfovinate de baryte, éther benzoïque et alcool; il possède donc non-seulement la composition, mais tous les caractères de gaz oléfiant ordinaire.

Cette série d'expériences est une nouvelle démonstration de la formation de l'alcool au moyen d'éléments purement minéraux.

Pour caractériser complétement les réactions qui donnent naissance aux carbures d'hydrogène dans la décomposition du formiate de baryte par la chaleur, on a déterminé les proportions relatives des divers produits de cette distillation. Bien que ces produits varient dans leur nature et dans leur proportion, suivant les conditions de chaque opération et dans le cours d'une même opération, on peut cependant représenter les résultats moyens de l'ensemble des expériences de la manière suivante :

D'après ces résultats moyens,

100	parties de formiate de baryte ont donné :
87,6	carbonate de baryte,
1,1	carbone,
2,5	eau,
1,3	bromures d'hydrogènes carbonés, formés surtout par du gaz oléfiant,
0,07	huile pesante empyreumatique,

et un mélange gazeux formé de

Gaz des marais...........	9
Oxyde de carbone........	37
Hydrogène.............	40
Acide carbonique.........	14
	100

Ces nombres peuvent se représenter approximativement de la manière suivante :

Les $\frac{4}{9}$ du formiate de baryte se sont décomposés en carbonate de baryte, oxyde de carbone et hydrogène :

$$C^2 H Ba O^4 = Ba O, CO^2 + CO + H;$$

$\frac{1}{4}$ en carbonate de baryte, carbone et eau :

$$C^2 H Ba O^4 = Ba O, CO^2 + C + HO;$$

$\frac{2}{9}$ en carbonate de baryte, acide carbonique et gaz des marais :

$$4 C^2 H Ba O^4 = 4 (Ba O, CO^2) + C^2 O^4 + C^2 H^4;$$

$\frac{1}{15}$ en carbonate de baryte, gaz oléfiant ou carbures analogues, acide carbonique et hydrogène :

$$8 C^2 H Ba O^4 = 8 (Ba O, CO^2) + 2 C^2 O^4 + 2 H^2 + C^4 H^4;$$

$\frac{1}{80}$ en carbonate de baryte, huile pyrogénée insoluble dont la nature n'a pas été déterminée, etc.

D'après cette représentation de la décomposition, on aurait dû obtenir avec 100 parties de formiate de baryte :

86,8	carbonate de baryte,
1,3	carbone,
2,0	eau,
1,4	bromure de gaz oléfiant,
0,06	huile pyrogénée insoluble, assimilée aux carbures, etc.,

et un mélange gazeux formé de

Gaz des marais.........	9,5
Oxyde de carbone.......	37,5
Hydrogène............	40,5
Acide carbonique.......	12,5
	100,0

Pour préciser exactement dans quelle proportion s'opère la formation des carbures d'hydrogène, il suffira de rappeler que 60 litres d'oxyde de carbone fournissent environ 3 litres de gaz des marais et un demi-litre de gaz oléfiant : tels sont les nombres obtenus dans l'expérience qui a permis de régénérer ces carbures d'hydrogène au moyen d'éléments minéraux.

II. — *Expériences diverses relatives à l'action des corps hydrogénés sur les oxydes de carbone, sur l'azoture de carbone et sur le fer carburé.*

Les expériences qui précèdent sont les seules qui aient donné des résultats démonstratifs, mais ce ne sont pas les seules qui aient été tentées. En effet, dans le but de transformer les composés oxygénés du carbone en carbures d'hydrogène, on a d'abord essayé de les décomposer directement soit à l'aide de l'hydrogène naissant, soit par le moyen de divers agents hydrogénés. On a constamment opéré au

rouge sombre ou à une température à peine plus élevée. La décomposition des carbures d'hydrogène par la chaleur interdisait de porter la chaleur à un plus haut degré.

On a tenté les réactions suivantes :

1°. Action de l'oxyde de carbone sur la chaux sodée ;

2° et 3°. Action de l'oxyde de carbone sur le gaz ammoniac en présence du cuivre et du sodium ;

4°. Action de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone sur l'hydrogène phosphoré, directement et en présence de la chaux sodée ;

5°. Action d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré sur le fer ;

7° et 8°. On y joindra quelques expériences exécutées sur d'autres combinaisons carbonées, telles que l'azoture de carbone et le fer carburé.

Bien que ces diverses réactions n'aient pas fourni de conclusions tout à fait décisives, on croit devoir en indiquer brièvement les résultats, car ils ne sont peut-être pas sans intérêt au point de vue de la variété des moyens mis en jeu et de la difficulté d'unir l'hydrogène avec le carbone.

1°. *Action de l'oxyde de carbone sur la chaux sodée* (c'est-à-dire sur un mélange intime de chaux et d'hydrate de soude).

Ces alcalis tendent à transformer l'oxyde de carbone en acide carbonique; la transformation s'opère à l'aide de l'oxygène de l'eau unie à la soude, et l'hydrogène correspondant, mis en liberté, est destiné à réagir, à l'état naissant, sur une portion de l'oxyde de carbone. La porosité de la chaux sodée est favorable à ces décompositions.

Pour opérer la réaction, on dirige un courant d'oxyde de carbone sec dans un tube de verre vert, long de $1^{m},20$, rempli de fragments de chaux sodée et chauffé sur une grille comme pour une analyse organique. On n'a pas obtenu trace de carbure condensable dans le brome.

On a brûlé dans l'eudiomètre une portion du gaz recueilli.

100 volumes de gaz combustible (1) ont fourni
87 volumes d'acide carbonique, et la diminution finale due à la disparition du gaz combustible et de l'oxygène qui l'a brûlé a été trouvée égale à
151 volumes.

Ces résultats répondent à un mélange de

Hydrogène	13
Oxyde de carbone	86,5
Gaz des marais	0,5

Comme contrôle, on a agité une portion du même gaz avec une solution chlorhydrique de protochlorure de cuivre pour absorber l'oxyde de carbone, puis avec de l'eau pour absorber les vapeurs chlorhydriques, et on a fait détoner le résidu.

23 volumes de ce résidu ont fourni
1,5 volume d'acide carbonique, avec une absorption totale égale à
37 volumes,

nombres qui s'accordent sensiblement avec les précédents.

Ces résultats établissent la formation de l'hydrogène dans la réaction de l'oxyde de carbone sur la chaux sodée (2). Quant à la production simultanée d'une trace de gaz des marais, elle résulte de nombres trop petits pour pouvoir être distinguée avec certitude des erreurs d'expériences.

(1) On a tenu compte de 2 centièmes d'azote dans ces analyses.

(2) MM. Pelouze et Millon ont déjà observé cette même formation d'hydrogène dans la réaction de l'hydrate de baryte sur l'oxyde de carbone. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome X, page 49; 1840.)

2°. *Action de l'oxyde de carbone sur le gaz ammoniac en présence du cuivre.*

Cette expérience était destinée à faire réagir un gaz hydrogéné sur l'oxyde de carbone, dans des conditions favorables à la décomposition du premier gaz. On sait, en effet, que le gaz ammoniac, dirigé sur du cuivre fortement chauffé, peut se résoudre en ses éléments, azote et hydrogène.

On a fait passer un mélange d'oxyde de carbone et de gaz ammoniac secs à travers un tube de verre vert chauffé au rouge, et rempli de tournure de cuivre réduite par l'hydrogène. On n'a pas obtenu trace du carbure condensable par le brome.

100 volumes du gaz combustible recueilli dans cette expérience ont fourni
100 volumes d'acide carbonique, et la diminution finale de volume due à la disparition du gaz combustible et à l'absorption de l'oxygène employé à le brûler a été égale à
150,5 volumes.

Ce gaz était donc de l'oxyde de carbone sensiblement pur. Car

100 volumes d'oxyde de carbone produisent
100 volumes d'acide carbonique, avec une absorption totale égale à
150 volumes.

Cette conclusion a été confirmée en traitant le gaz par une solution chlorhydrique de protochlorure de cuivre, lequel l'a dissous entièrement, sauf une petite bulle d'azote.

Ainsi, dans les conditions qui ont été définies, l'oxyde de carbone et l'ammoniaque, réagissant l'un sur l'autre, ne forment pas de carbures d'hydrogène.

L'ammoniaque ne paraît pas avoir été décomposée, la température étant demeurée trop basse; mais on ne pou-

vait guère l'élever davantage, sans sortir des conditions de stabilité des carbures d'hydrogène, corps moins stables que l'azoture d'hydrogène.

3°. *Action de l'oxyde de carbone et du gaz ammoniac sur le sodium.*

Le sodium, suivant une réaction connue, déplace l'hydrogène de l'ammoniaque en formant des combinaisons particulières; il tend en même temps, soit à s'unir à l'oxyde de carbone, soit à le désoxyder. Cette réaction paraît donc très-propre à présenter le carbone et l'hydrogène l'un à l'autre dans l'état naissant.

Voici comment on peut réaliser l'expérience, qui n'est pas sans danger.

On prend des fragments de sodium, on enlève l'huile de naphte adhérente, avec du papier buvard, en comprimant fortement le métal. On en gratte la surface pour éliminer plus sûrement le liquide organique; puis on façonne le sodium en petits lingots que l'on introduit dans des nacelles de cuivre; on place un certain nombre de ces nacelles dans un long tube de verre vert, et on dirige dans ce tube un mélange sec de gaz ammoniac et d'oxyde de carbone. On chauffe avec précaution : les deux gaz sont absorbés presque en totalité par le sodium. Une portion se dégage cependant et se lave au sein de deux flacons d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau; ces flacons sont suivis d'un vase renfermant du brome et d'un flacon à soude, puis on recueille le gaz sur la cuve à eau.

L'expérience a dû être arrêtée au bout d'un quart d'heure et n'a pas été reproduite en raison de l'accident suivant, qu'il est utile de signaler à l'attention des chimistes : une petite quantité de sodium fondu s'engagea dans le tube abducteur qui terminait le tube de verre vert; ce métal avait conservé à peu près son aspect ordinaire; cependant une

tentative pour déboucher le tube à l'aide d'un fil de cuivre détermina l'explosion du métal et du tube qui le contenait. Il est probable que l'azote et l'oxyde de carbone absorbés par le sodium lui avaient communiqué des propriétés détonantes.

Malgré cet accident, on avait recueilli assez de gaz pour le soumettre à l'analyse:

100 volumes de ce gaz, traités par la potasse et par l'acide pyrogallique, se sont réduits à
95 volumes. Ces
95 volumes, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
35 volumes d'acide carbonique, et la diminution finale a été égale à
105 volumes.

Il est resté

25 volumes d'azote.

D'où l'on déduit que 100 volumes de ce gaz renferment :

Oxyde de carbone.	35
Hydrogène	35
Azote.	25
Oxygène	5

L'oxygène et tout ou partie de l'azote proviennent de l'air des appareils incomplétement déplacé, l'hydrogène résulte de la décomposition de l'ammoniaque. Il n'y a pas de gaz des marais.

Comme contrôle, on a traité une partie du gaz par le pyrogallate de potasse pour absorber l'oxygène, puis par le protochlorure de cuivre en solution acide, pour enlever l'oxyde de carbone. On a lavé le résidu et on l'a brûlé dans l'eudiomètre; on n'a pas obtenu trace d'acide carbonique, et les nombres ont confirmé les précédents.

Le brome contenu dans le flacon laveur s'est dissous sans résidu en une lessive de soude diluée.

Ainsi l'action simultanée de l'oxyde de carbone, du gaz

ammoniac et du sodium, dans les conditions précédentes, ne produit pas d'hydrogène carboné.

Du reste, l'emploi du sodium et du potassium préparés par les méthodes actuelles doit être tenu pour suspect dans les expériences relatives à la synthèse des composés organiques : en effet, divers faits prouvent que, préparés au moyen du charbon, ces métaux retiennent une certaine quantité de carbone dans leur constitution ; de plus, ils sont conservés sous un liquide organique, l'huile de naphte, qui les imprègne, et que l'on n'est jamais assuré d'éliminer complétement.

4°. *Action de l'acide carbonique sur l'hydrogène phosphoré.*

L'hydrogène phosphoré renferme deux éléments combustibles, tous deux susceptibles d'agir sur l'oxygène de l'acide carbonique, d'où peut résulter du carbone naissant apte à s'unir à une partie de l'hydrogène. On a fait passer ces deux gaz desséchés à travers un tube de verre vert chauffé sur une grille.

L'hydrogène phosphoré a passé presque sans altération et s'est détruit dans une éprouvette de brome qui suivait le tube. Cependant il s'est formé une trace presque inappréciable d'un bromure liquide insoluble dans la potasse.

Avant d'être recueilli, le gaz traversait rapidement un flacon laveur contenant de la soude.

100 volumes du gaz recueilli, traités par la potasse, ont perdu
8 volumes (acide carbonique) ; l'addition d'acide pyrogallique a produit une nouvelle absorption égale à
1 volume (oxygène).

Le résidu, brûlé dans l'eudiomètre, fournit

2 volumes d'acide carbonique; la diminution finale est égale à
132 volumes. Il reste, après l'élimination de l'oxygène,
4 volumes d'azote.

D'où l'on déduit, pour la composition de ce gaz :

Hydrogène	85
Oxyde de carbone	1
Gaz des marais	1
Acide carbonique	8
Oxygène	1
Azote	4
	100

Comme contrôle, on a privé d'oxygène une partie du gaz par le pyrogallate de potasse, puis d'oxyde de carbone par le protochlorure de cuivre en solution acide, et on l'a fait détoner de nouveau. Le volume absorbé par le protochlorure de cuivre s'élève à $\frac{1}{100}$, et l'analyse eudiométrique indique l'existence de $\frac{1}{100}$ environ de gaz carboné dans le résidu, résultats concordants avec les précédents. Cette expérience paraît donc indiquer la formation d'une petite quantité de carbures d'hydrogène tant absorbables que non absorbables par le brome ; mais leur production est si faible, qu'elle ne peut être regardée comme absolument démontrée.

Dans l'espoir d'arriver à des résultats plus nets, on a répété l'expérience en faisant passer le mélange d'hydrogène phosphoré et d'acide carbonique dans un tube de porcelaine fortement chauffé, de façon à décomposer à peu près complétement l'hydrogène phosphoré.

A la fin de l'expérience, le tube de porcelaine ne contenait pas de carbone, et le brome laveur s'est dissous sans résidu dans une lessive de soude. Le gaz recueilli a fourni les résultats suivants :

100 volumes traités par la potasse ont éprouvé une diminution de
4 volumes (acide carbonique échappé au flacon laveur de soude). Le résidu brûlé dans l'eudiomètre a fourni
55 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
140 volumes. Après l'élimination de l'oxygène, il restait
4 volumes d'azote (provenant de l'air des appareils).

D'où l'on déduit, pour la composition de ce gaz :

Hydrogène............	37
Oxyde de carbone......	53,5
Gaz des marais.........	1,5
Acide carbonique.......	4
Azote.................	4
	100,0

Comme contrôle, on a traité 100 parties du gaz primitif par la potasse pour le priver d'acide carbonique, et on l'a agité avec une solution chlorhydrique de protochlorure de cuivre. Le gaz, lavé, avait perdu 53 volumes (oxyde de carbone). Le résidu, brûlé dans l'eudiomètre, a fourni les résultats suivants rapportés à 43 volumes (c'est-à-dire à 100 volumes du gaz primitif) :

43 volumes ont produit
1,5 volume d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
59,5 volumes,

résultats qui s'accordent sensiblement avec les précédents.

Ainsi la réaction de l'hydrogène phosphoré et de l'acide carbonique au rouge vif, forme de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du gaz des marais; mais la proportion de ce dernier gaz est trop faible pour que son existence puisse être regardée comme complétement démontrée.

5°. *Action de l'oxyde de carbone sur l'hydrogène phosphoré en présence de la chaux sodée.*

Dans les expériences précédentes, on avait fait réagir les deux gaz l'un sur l'autre directement, sans recourir à l'intervention chimique d'une troisième substance. C'est pourquoi l'on avait préféré à l'oxyde de carbone l'acide carbonique, corps plus oxygéné et par conséquent plus apte à se décomposer avec l'hydrogène phosphoré, ce qui est une circonstance favo-

rable à la formation des combinaisons secondaires. Le succès douteux de ces expériences a engagé à faire agir l'oxyde de carbone et l'hydrogène phosphoré en présence d'un agent capable de décomposer ces deux gaz, c'est-à-dire de la chaux sodée. La chaux sodée, en effet, agit en vertu de son alcalinité; elle tend à changer, d'une part, l'oxyde de carbone en acide carbonique aux dépens des éléments de l'eau de l'hydrate de soude, d'où résulte de l'hydrogène; d'autre part, elle tend à décomposer l'hydrogène phosphoré avec production de phosphate et de phosphure, d'où résulte encore de l'hydrogène. Ce corps, à l'état naissant, pourrait s'unir à une portion du carbone de l'oxyde de carbone.

On n'a pas obtenu de carbure condensable par le brome.

1°. 100 volumes du gaz recueilli en premier lieu, brûlé dans l'eudiomètre, ont fourni

17 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à

138 volumes. Après l'élimination de l'oxygène, il restait

9 volumes d'azote (provenant de l'air des appareils).

D'où l'on déduit, pour la composition de ce gaz :

Hydrogène..............	74
Oxyde de carbone.........	16
Gaz des marais...........	1
Azote..................	9
	100

Comme contrôle, on a traité 100 volumes du gaz par le protochlorure de cuivre en solution acide; après lavage, le volume absorbé s'est élevé à 16 volumes. On a fait détoner le résidu, et les résultats se sont accordés avec les précédents, et ont également indiqué la présence d'un gaz carboné distinct de l'oxyde de carbone.

2°. 100 volumes du gaz recueilli à la fin de l'expérience précédente ont été brûlés dans l'eudiomètre ; ils ont fourni
13 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
152 volumes.

D'où l'on déduit, pour la composition de ce gaz :

Hydrogène............	87,0
Oxyde de carbone.......	11,5
Gaz des marais.........	1,5
	100,0

Comme contrôle, on a traité 100 volumes du gaz par le protochlorure de cuivre en solution acide ; après lavage, le volume absorbé s'est élevé à 11 volumes. On a fait détoner le résidu. Voici les résultats de cette dernière combustion rapportés à 89 volumes, c'est-à-dire à 100 volumes du gaz primitif :

89 volumes ont produit
1,5 volumes d'acide carbonique, l'absorption totale étant égale à
137 volumes,

résultats qui s'accordent sensiblement avec les précédents.

Ainsi la réaction de l'oxyde de carbone sur l'hydrogène phosphoré, en présence de la chaux sodée, produit de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et un peu de gaz de marais. Bien que la proportion de ce dernier gaz soit très-faible, cependant son existence dans cette expérience paraît, sinon complétement établie, du moins très-probable.

6°. *Action d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré sur le fer.*

Le fer décompose facilement l'hydrogène sulfuré dont il fixe le soufre avec formation d'hydrogène ; il tend également-

ment à désoxyder l'oxyde de carbone à une haute température, en mettant à nu du carbone. On pouvait donc espérer unir, par cette voie, le carbone et l'hydrogène à l'état naissant.

On n'a pas obtenu de carbure condensable dans le brome.

Le gaz recueilli a fourni les résultats suivants :

100 volumes brûlés dans l'eudiomètre ont produit
60 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
147 volumes. Après l'élimination de l'oxygène, il restait
3 volumes d'azote (provenant de l'air des appareils).

D'où l'on déduit, pour la composition de ce gaz :

Hydrogène..............	37
Oxyde de carbone.........	59
Gaz des marais...........	1
Azote...................	3
	100

Comme contrôle, on a traité 100 volumes de gaz par le protochlorure de cuivre en solution acide; après lavage, le gaz s'est trouvé réduit à 40,5 volumes. On a fait détoner le résidu, et les résultats, concordant avec les précédents, ont également indiqué la présence d'un gaz carboné autre que l'oxyde de carbone. Ainsi la réaction sur le fer d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré produit de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, et une trace de gaz des marais.

D'après les diverses expériences qui précèdent, la réduction directe des oxydes de carbone par les gaz hydrogénés ne paraît pas se produire d'une manière marquée à une température inférieure à celle de la fusion du verre, les proportions de carbures d'hydrogène formées dans ces conditions sont tellement faibles, qu'on pourrait les

attribuer soit aux erreurs d'expérience, soit aux impuretés des substances employées. Bien que cette objection ne soit probablement pas fondée, en raison de la nature gazeuse des composés mis en jeu et des précautions prises pour en assurer la pureté, cependant, pour démontrer la formation des carbures d'hydrogène, on a dû recourir à d'autres méthodes plus décisives qui ont été développées au commencement de ce Mémoire. On indiquera seulement ici deux autres procédés que l'on a éprouvés pour le même objet : à savoir, l'action réciproque de l'hydrogène et du cyanogène (azoture de carbone), et la dissolution dans les acides de la fonte, c'est-à-dire du fer carburé.

7°. *Cyanogène et hydrogène au rouge.*

Cette expérience avait pour objet spécial de rechercher la formation de l'hydrogène bicarboné, laquelle ne s'est pas réalisée.

8°. *Dissolution de la fonte dans les acides.*

On sait que la fonte renferme une proportion notable de carbone; c'est une espèce de carbure de fer mal défini. En la dissolvant dans les acides, une partie du carbone se sépare, mais une portion s'échappe avec l'hydrogène sous forme de produits gazeux ou volatils. Malgré les efforts d'un grand nombre de chimistes, ces produits sont encore peu connus. A côté de l'hydrogène, qui en forme la masse principale, ils renferment des traces de carbone, de soufre et de phosphore. Dans les présentes expériences, on s'est borné à chercher si ces gaz contenaient des hydrogènes carbonés absorbables par le brome, à la manière du gaz oléfiant, et s'ils renfermaient une proportion sensible d'hydrogène protocarboné.

On a dirigé un courant d'hydrogène provenant de la fonte et lavé dans une lessive alcaline, à travers 300 grammes de brome liquide contenu dans deux éprouvettes

ovoïdes. La fonte était attaquée par l'acide sulfurique étendu (1). On a prolongé l'expérience jusqu'à ce que le brome eût disparu en se vaporisant dans le courant gazeux. Au fond des éprouvettes se trouvaient alors quelques milligrammes d'une substance cristallisée, insoluble dans l'eau et dans la potasse, soluble dans l'éther, et cristallisant de nouveau par l'évaporation spontanée de sa dissolution éthérée. Cette matière présentait les propriétés du bromure de carbone, $C^4 Br^4$. Résulte-t-elle de l'action des gaz sur le brome qu'ils ont traversé, ou bien préexiste-t-elle dans le brome employé? Sa préexistence est peu vraisemblable : en effet, 1° 300 grammes du même brome, dissous dans la potasse, n'ont pas fourni de produit analogue, ni directement, ni en agitant la dissolution avec l'éther; 2° 300 grammes du même brome, vaporisés complétement dans un courant d'hydrogène produit par le zinc, n'ont fourni aucun produit du même ordre. Quoi qu'il en soit, la proportion de cette substance est trop faible pour que sa nature et son origine puissent être regardées comme établies avec certitude. Cette proportion même indique que les gaz de la fonte ne contiennent pas d'hydrogène bicarboné en quantité appréciable. Ils ne renferment pas davantage d'hydrogène protocarboné : car l'hydrogène obtenu dans les essais qui précèdent, brûlé dans l'eudiomètre, n'a pas fourni $\frac{1}{2}$ pour 100 d'acide carbonique.

Les expériences précédentes ont été répétées avec des résultats également négatifs en dissolvant la fonte dans l'acide chlorhydrique. Il en a été de même du fer carburé et sulfuré simultanément par son action sur le sulfure de carbone.

---

(1) Il est bon de ne pas oublier que la limaille de fonte du commerce est mélangée d'huile et de diverses substances organiques, circonstance qui doit interdire l'emploi de cette limaille dans les expériences de synthèse.

DEUXIÈME PARTIE.

TRANSFORMATION DU SULFURE DE CARBONE EN CARBURES D'HYDROGÈNE.

Les expériences exposées dans la première partie établissent la formation des carbures d'hydrogène au moyen des corps simples qui les constituent : ce résultat est si important, qu'il a paru utile de le démontrer encore par d'autres voies indépendantes des premières et plus directes, sinon plus décisives. On a pris le sulfure de carbone pour nouveau point de départ.

Ce corps se prête aisément à la formation des carbures d'hydrogène, en raison de la facilité avec laquelle il cède aux réactifs le soufre qu'il renferme. D'où résulte du carbone naissant, très-apte à s'unir avec l'hydrogène également naissant.

L'emploi du sulfure de carbone dans les expériences de synthèse donne lieu à des expériences concluantes, car c'est un composé très-simple, très-bien défini, analogue par sa composition à l'acide carbonique et de même susceptible d'être formé au moyen des deux corps simples qui le constituent. On pourrait cependant objecter que le sulfure de carbone n'a été préparé jusqu'à ce jour que par un seul procédé, la réaction du soufre, non sur le carbone pur, mais sur le charbon, c'est-à-dire sur une substance complexe, dont la structure particulière, due à son origine organique, influe d'une manière inconnue sur ses réactions. A ce point de vue, les résultats obtenus avec le sulfure de carbone n'ont pas tout à fait le même degré de certitude que les résultats obtenus avec l'oxyde de carbone. Malgré cette objection, la certitude des expériences de synthèse réalisées avec le sulfure de carbone ne paraîtra guère diminuée, si l'on réfléchit à la composition simple et au caractère nettement défini du sulfure de carbone. Mais il est essentiel d'opérer avec un corps

parfaitement pur et exempt de toute trace de substance étrangère.

Après avoir distillé à une température fixe une proportion de ce sulfure suffisante pour toutes les expériences que l'on se proposait de réaliser, on a soumis sa pureté aux épreuves suivantes :

1°. On a distillé ce liquide et vérifié son point d'ébullition ; puis on a analysé séparément les premières gouttes volatilisées, et les dernières portions demeurées dans la cornue à la fin de la distillation.

100 parties des premières gouttes ont fourni. 84,3 de soufre,
100 parties du résidu ont fourni . . . . 84,0 de soufre.

Ces nombres se confondent avec ceux qui répondent à la formule théorique du sulfure de carbone, CS^2 : en effet, d'après cette formule

100 parties de sulfure de carbone renferment. 84,2 de soufre.

2°. On a chauffé successivement, au rouge, à 400 et à 300 degrés, dans des tubes vides d'air, très-résistants et scellés à la lampe, quelques grammes de sulfure de carbone avec des métaux sulfurables, tels que le plomb, le cuivre, l'étain, le fer, le zinc, le mercure. Ces métaux doivent être pris parfaitement secs et exempts d'oxydes, si l'on veut prévenir l'action perturbatrice de l'eau et celle de l'oxygène. Tantôt on a poussé l'action des métaux jusqu'à destruction complète du sulfure de carbone, ce qui n'a pu être réalisé qu'avec le plomb, le cuivre et l'étain ; tantôt on s'est borné à une attaque incomplète et fractionnée, ce qui a pu être exécuté avec les six métaux signalés plus haut. Dans le premier cas, le sulfure de carbone a disparu complétement sans fournir trace d'hydrogène, de gaz ou de substance étrangère (1);

(1) Tous les échantillons de sulfure de carbone du commerce ne résistent pas aussi bien à cette épreuve : la plupart, après leur destruction par un métal, laissent une trace de substance goudronneuse, d'ailleurs presque impondérable.

dans le second cas, aucun gaz permanent, aucun produit distinct du sulfure de carbone ne s'est développé.

Ainsi le sulfure de carbone destiné aux expériences présentait tous les caractères d'un composé pur et défini.

Pour le changer en carbure d'hydrogène, on l'a soumis à deux séries d'épreuves : tantôt on a fait réagir un gaz hydrogéné destiné à attaquer à la fois les deux éléments du sulfure de carbone; tantôt on a combiné cette réaction avec celle d'un métal destiné à absorber entièrement le soufre du sulfure de carbone. Les gaz formés par la première voie demeurent mêlés avec la vapeur de sulfure de carbone incomplétement décomposé, ce qui introduit beaucoup de complication et d'incertitude dans les analyses, et ce qui ne permet pas de condenser dans le brome le gaz oléfiant de façon à l'isoler des autres éléments gazeux : aussi ces résultats seront-ils indiqués seulement en dernier lieu et sans être regardés comme suffisamment démonstratifs.

Mais les gaz formés avec l'intervention d'un métal qui détruit complétement le sulfure de carbone se prêtent avec facilité aux épreuves ordinaires : on peut les soumettre directement à l'analyse, car ils ne renferment que de l'hydrogène et des carbures d'hydrogène; on peut également enlever à l'aide du brome le gaz oléfiant qu'ils renferment, puis régénérer de son bromure ce gaz oléfiant par les procédés décrits précédemment.

D'ailleurs, l'action d'un métal sur le sulfure de carbone a cet avantage de présenter au gaz hydrogéné du carbone mis à nu dans l'état naissant, c'est-à-dire dans l'état le plus favorable à la combinaison; aussi ce procédé a-t-il fourni du gaz des marais et du gaz oléfiant : l'étude du gaz oléfiant a été poursuivie jusqu'à la régénération des composés alcooliques eux-mêmes.

Après avoir réalisé la synthèse du gaz oléfiant et du gaz des marais, on a poussé plus loin les expériences.

On a cherché à faire réagir, à la température rouge,

l'un des hydrogènes carbonés précédents, le gaz des marais, sur l'oxyde de carbone, dans la pensée que l'oxygène et une partie de l'hydrogène entrant en combinaison pour former de l'eau, le carbone de l'hydrure s'unirait au carbone de l'oxyde et au reste de l'hydrogène et formerait un carbure d'hydrogène plus compliqué dans sa constitution. Cette expérience a réussi et l'on a obtenu une certaine quantité de propylène.

En résumé, le carbone du sulfure de carbone, en s'unissant à l'hydrogène, peut former des carbures d'hydrogène et servir, aussi bien que l'oxyde de carbone, de point de départ à la synthèse des composés organiques.

I. *Synthèse du gaz des marais et du gaz oléfiant.*

La transformation du sulfure de carbure en carbures d'hydrogène s'exécute plus particulièrement par le procédé suivant :

Sur du cuivre ou sur du fer chauffé à la température du rouge sombre, on fait arriver un mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré ; le métal s'empare à la fois du soufre contenu dans le composé hydrogéné et dans le composé carboné ; une partie de l'hydrogène devient libre, une autre s'unit au carbone et forme du gaz de marais, C^2H^4, une proportion sensible de gaz oléfiant, C^4H^4, et une trace de naphtaline, $C^{20}H^8$.

On peut remplacer l'hydrogène sulfuré par l'hydrogène phosphoré et même par la vapeur d'eau.

Enfin la proportion du gaz oléfiant peut être rendue plus considérable en faisant agir sur le fer un mélange de sulfure de carbone, d'hydrogène sulfuré et d'oxyde de carbone.

Pour établir avec une certitude plus complète l'existence et l'identité du gaz oléfiant, on l'a transformé en composés alcooliques caractéristiques, c'est-à-dire en sulfovinate de baryte et en éther benzoïque.

Quant au gaz des marais, il a été isolé par l'action des dissolvants et étudié à l'état de pureté.

Voici le détail des expériences :

1°. *Action d'un mélange d'hydrogène sulfuré et de sulfure de carbone sur le cuivre.*

L'hydrogène sulfuré est dégagé régulièrement par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le sulfure de fer préparé par voie sèche ; il traverse un flacon laveur, un tube dessiccateur rempli de chlorure de calcium, puis un petit ballon contenant du sulfure de carbone légèrement chauffé. Ce ballon peut être pesé au préalable.

Le mélange du gaz hydrogéné et de la vapeur de sulfure de carbone pénètre ensuite dans un tube de verre vert horizontal, long de $1^m,20$, et du diamètre le plus grand possible.

Ce tube contient de la tournure de cuivre préalablement grillée, puis réduite par l'hydrogène pur dans le tube lui-même, lequel demeure rempli de gaz hydrogène. On le porte au rouge sombre avec précaution, en évitant soigneusement d'échauffer les bouchons, puis on y fait pénétrer le mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré ; le cuivre noircit et se sulfure peu à peu. On doit maintenir le tube à une température aussi basse que possible, quoique suffisante pour arrêter complétement le soufre contenu dans les gaz.

Pour plus de sécurité à cet égard, on fait suivre le tube principal d'un second tube de verre vert, long de 25 à 30 centimètres, large de 1 à 2 centimètres, rempli également de tournure de cuivre et chauffé de la même manière.

A l'extrémité de ce dernier tube, par laquelle les gaz se dégagent, on adapte :

1°. Un petit flacon vide et refroidi ;

2°. Un flacon laveur rempli d'une dissolution d'acétate de plomb.

3°. Une éprouvette à pied, en forme d'œuf, contenant 15 à 20 grammes de brome placé sous une couche d'eau : ce brome est destiné à condenser le gaz oléfiant;

4°. Un flacon laveur contenant une lessive de soude assez concentrée.

Puis on recueille les gaz sur la cuve à eau.

La direction régulière de l'expérience demande quelque exercice.

Voici à quels signes on en reconnaît le terme :

Au moment où la surface du cuivre contenu dans le gros tube se trouve entièrement sulfurée jusqu'au voisinage des bouchons, le cuivre contenu dans le petit tube consécutif commence à noircir; on détache aussitôt le flacon qui dégage l'hydrogène sulfuré et on pèse le ballon qui contient le sulfure de carbone; la perte de poids qu'il a éprouvée indique sensiblement la proportion de sulfure de carbone mise en jeu dans l'expérience.

Si l'on prolonge le courant gazeux une minute de plus, les bulles qui traversent le flacon d'acétate de plomb déterminent une coloration brune aux points où elles se dégagent; au delà de ce terme, la vapeur du sulfure de carbone traverse les flacons, va se condenser dans le brome, finit même par demeurer mélangée avec le gaz des marais recueilli sur la cuve à eau et trouble tous les résultats. Mais il est facile de prévenir cet accident si l'on arrête l'expérience au moment qui a été précisé tout à l'heure.

Reste à examiner les produits formés durant l'expérience.

Le cuivre contenu dans le tube a retenu le soufre et une partie du carbone, il est transformé à la surface en sulfure de cuivre; dissous dans l'eau régale, il fournit du carbone amorphe et sans éclat.

Dans le petit flacon qui suit les tubes échauffés se sont condensées quelques paillettes cristallines de naphtaline et une trace d'huile empyreumatique, douée d'une odeur fétide et goudronneuse.

Si l'on dissout le brome de l'éprouvette ovoïde dans une lessive de soude, on obtient en proportion notable un liquide neutre, pesant, insoluble dans l'eau, présentant les caractères de la liqueur des Hollandais bromée. On y reviendra tout à l'heure.

Quant aux gaz recueillis sur la cuve à eau, voici l'analyse de divers échantillons recueillis dans des conditions différentes :

I. Gaz recueilli au milieu du cours d'une opération, l'hydrogène sulfuré se trouvant en excès par rapport au sulfure de carbone.

100 volumes de gaz ont fourni
16 volumes d'acide carbonique; la diminution finale due à la disparition du gaz combustible et de l'oxygène employé à le brûler était égale à
174 volumes.

D'où l'on déduit la composition suivante :

		Rapport.
Gaz des marais.	16	1:5
Hydrogène.	84	
	100	

II. Premières bulles de gaz recueillies au commencement de l'expérience précédente (mélangé avec l'air des appareils).

100 volumes de gaz traités par la potasse n'ont subi aucune diminution; par l'acide pyrogallique, ils ont perdu
8,7 volumes d'oxygène; le résidu traité par le protochlorure de cuivre en solution acide n'a pas diminué (absence de l'oxyde de carbone). On l'a fait détoner avec un excès d'oxygène, et
91,3 volumes de ce résidu ont fourni
10,2 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
76,5 volumes, et l'azote à
50,5 volumes.

D'où l'on déduit :

		Rapport.
Gaz des marais. . .	10,2	1:3
Hydrogène.	30,6	
Azote.	50,5	
Oxygène.	8,7	
	100,0	

III. Gaz recueilli au commencement d'une autre expérience.

100 volumes de ce gaz renferment

2,0 oxygène ; point d'oxyde de carbone.

98,0 volumes du résidu brûlés dans l'eudiomètre fournissent

20,0 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à

166,0 volumes, et l'azote à

7,3 volumes.

D'où l'on déduit :

		Rapport.
Gaz des marais. . .	20,0	2:7
Hydrogène.	70,7	
Azote.	7,3	
Oxygène.	2,0	
	100,0	

IV. Gaz recueilli dans une autre expérience, le sulfure de carbone se trouvant en excès par rapport à l'hydrogène sulfuré. On a retranché dans les calculs 1,0 d'azote déterminé directement.

100 volumes de ce gaz combustible ont fourni

20 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à

180 volumes.

D'où l'on déduit :

		Rapport.
Gaz des marais.	20	1 : 4
Hydrogène.	80	
	100	

Pour contrôler les résultats précédents par une autre voie, on a mélangé l'un des gaz précédents avec $1\frac{1}{2}$ fois son volume de chlore, et on a laissé la combinaison commencer dans l'obscurité, se continuer à la lumière diffuse et se terminer à la lumière solaire réfléchie irrégulièrement sur un mur. On a obtenu du perchlorure de carbone, C^2Cl^4, liquide chloré qui correspond au gaz des marais.

2°. *Action d'un mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré sur le fer métallique.*

Les appareils sont les mêmes que ceux qui ont été décrits tout à l'heure. Le fer a été de même calciné, puis réduit dans un courant d'hydrogène.

Les résultats sont de tous points analogues aux précédents. Il suffira de donner l'analyse de l'un des gaz recueillis.

100 volumes de gaz combustible ont fourni
23,5 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
185 volumes.

D'où l'on déduit :

		Rapport.
Gaz des marais. . .	23,5	1 : 3
Hydrogène.	76,5	
	100,0	

3°. *Action d'un mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène phosphoré sur le cuivre métallique.*

Un flacon tritubulé contient du phosphure de calcium; il est suivi d'un flacon laveur, d'un vase dessicca-

teur rempli de chaux ; vive puis vient un petit ballon contenant du sulfure de carbone, et le reste de l'appareil est disposé comme précédemment. On le remplit entièrement d'hydrogène pur, puis on verse de l'eau sur le phosphure de calcium par l'une des tubulures du flacon qui renferme cette substance. L'hydrogène phosphoré se dégage, se dessèche, se sature de sulfure de carbone et arrive sur le cuivre métallique : tout le reste de l'opération se conduit comme avec l'hydrogène sulfuré.

Les résultats sont de tous points analogues aux précédents. On reviendra sur le bromure de gaz oléfiant formé dans ces conditions. Voici l'analyse de l'un des gaz recueillis sur la cuve à eau.

100 volumes de gaz ont fourni
19 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
178,5 volumes.

D'où l'on déduit :

		Rapport.
Gaz des marais......	19	1:4
Hydrogène........	81	
	100	

4°. *Action d'un mélange de sulfure de carbone et de vapeur d'eau sur le fer.*

La vapeur du sulfure de carbone porté à l'ébullition dans un ballon entraîne la vapeur d'eau maintenue un peu au-dessous de 100 degrés dans une cornue : le reste de l'appareil est disposé comme précédemment.

Le brome renferme une trace d'un composé neutre et liquide. Le gaz obtenu a été privé d'oxyde de carbone par le protochlorure de cuivre, purifié par la potasse et analysé.

100 volumes ont fourni
6 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
156 volumes, et l'azote à
2 volumes.

D'où l'on déduit que ce gaz est formé de

Gaz des marais...........	6
Hydrogène...............	92
Azote....................	2
	100

Les expériences qui précèdent établissent la transformation du sulfure de carbone en gaz des marais, c'est-à-dire la production d'un carbure d'hydrogène analogue au sulfure de carbone par le rapport qui existe entre ses éléments.

En effet, dans des volumes égaux de gaz des marais, $C^2 H^4$, et de vapeur de sulfure de carbone, $C^2 S^4$, se trouvent les mêmes poids de carbone, et des poids respectifs d'hydrogène et de soufre proportionnels aux nombres 1 et 16, c'est-à-dire aux équivalents du soufre et du carbone.

Toutefois tout le carbone du sulfure, tout l'hydrogène du gaz hydrogéné, n'entrent pas en combinaison : car on retrouve une partie du carbone fixée sur le cuivre, et une partie de l'hydrogène libre mélangée avec le gaz des marais. Ce partage des éléments, suivant plusieurs modes distincts de décompositions simultanées, se présente presque dans toutes les réactions de la chimie organique; dans le cas présent, il atteste la faiblesse des affinités qui unissent le carbone avec l'hydrogène, et la facilité avec laquelle ces éléments, même à l'état naissant, au lieu de se combiner l'un avec l'autre, demeurent dissociés.

5°. *Action d'un mélange de sulfure de carbone, d'hydrogène sulfuré et d'oxyde de carbone sur le fer métallique.*

Les expériences précédentes établissent la formation du gaz des marais dans la réaction simultanée du sulfure de carbone et d'un gaz hydrogéné sur les métaux ; la formation du gaz oléfiant sera démontrée plus loin en régénérant ce carbure d'hydrogène au moyen de son bromure, produit dans les réactions précédentes. Mais cette dernière formation n'est pas très-considérable. Aussi a-t-on cherché à l'augmenter par divers artifices dont on va d'abord exposer les résultats.

On a pensé que cet objet pourrait être atteint principalement en substituant à l'emploi d'un seul composé carboné, très-propre à produire un carbure peu condensé, tel que le gaz des marais, l'emploi simultané de deux composés carbonés, plus propres peut-être à former le gaz oléfiant qui renferme deux fois autant de carbone sous le même volume. En effet, le procédé qui a fourni les meilleurs résultats consiste à ajouter au mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré un autre gaz carboné, l'oxyde de carbone, et à faire agir le tout sur le fer métallique. Dans ces conditions, l'affinité du fer concourt avec celle de l'hydrogène, et le carbone naissant paraît tirer son origine de deux sources différentes, à savoir, du sulfure de carbone et de l'oxyde de carbone ; dès lors il tend à entrer dans une combinaison d'un ordre plus élevé. En fait, le gaz oléfiant, plus condensé que le gaz des marais, se forme en plus grande abondance par l'emploi simultané des deux composés carbonés. Dans ces conditions, le bromure de gaz oléfiant formé peut renfermer jusqu'au seizième du carbone contenu dans le sulfure de carbone décomposé. Cette expérience, l'une des plus importantes, va être décrite avec détail.

Voici les appareils :

Dans un flacon tritubulé arrivent, d'une part un courant d'hydrogène sulfuré, d'autre part un courant d'oxyde de carbone : les deux gaz s'y mélangent, se dessèchent ensemble sur du chlorure de calcium, traversent un ballon contenant du sulfure de carbone, et le mélange des trois corps est dirigé sur du fer métallique chauffé au rouge sombre ; de là, les gaz passent dans les flacons condenseurs, puis sur la cuve à eau.

L'hydrogène sulfuré est produit par l'action de l'acide sulfurique étendu sur 1 kilogramme de sulfure de fer préparé par voie sèche ; il se purifie dans un flacon laveur.

L'oxyde de carbone, préparé par voie minérale, a été dissous d'abord dans une solution chlorhydrique de protochlorure de cuivre ; il suffit de placer dans un ballon 4 à 5 litres de cette liqueur saturée et de la chauffer doucement, pour en dégager l'oxyde de carbone avec une régularité parfaite ; le gaz se lave dans l'eau, puis dans une éprouvette ovoïde contenant du brome sous une couche d'eau, enfin dans un flacon contenant une lessive de soude concentrée.

Le fer métallique destiné à décomposer les gaz est contenu dans un cylindre de cuivre rouge terminé par deux bases hémisphériques, épais d'un centimètre et dont la capacité est supérieure à un litre ; deux longs tubes de cuivre rouge sont soudés au centre des deux bases hémisphériques et permettent le libre passage des gaz à travers le cylindre. Cet appareil est le seul qui ait satisfait complétement aux conditions suivantes exigées par la nature de l'expérience, et qui pourront donner une idée de sa difficulté :

1°. Il faut une capacité intérieure considérable pour permettre d'agir sur des poids de matière un peu notables ;

2°. Une forme allongée pour donner aux réactions le temps de se compléter.

3°. Il est nécessaire de fermer le vase par des bouchons de liége fin, seuls propres à retenir, sans l'emploi d'aucun lut ou substance organique, des gaz qui s'écoulent sous une pression considérable. D'ailleurs ces bouchons doivent être

maintenus à une température voisine de 0 degré dans toute leur étendue pour prévenir leur altération.

Les deux conditions précédentes déterminent la forme du vase.

4°. Il est nécessaire de soumettre le vase à des températures extrêmement variables dans ses divers points, depuis le rouge jusqu'à zéro.

Cette condition, à elle seule, suffit pour exclure tous les vases de porcelaine ou de terre; car un tel vase, pour peu qu'il ait un volume notable et une forme compliquée, ne résiste pas aux variations brusques de température; d'ailleurs les vases de terre sont trop poreux pour des expériences de ce genre. Il est donc indispensable d'employer des vases métalliques.

Les métaux fusibles au-dessous du rouge étant exclus, il reste le fer ou le cuivre. Mais il serait très-difficile de fabriquer un cylindre de fer creux terminé par deux bouts soudés chacun avec un tube étroit du même métal, surtout si le système devait être imperméable aux gaz dans toutes ses parties, à la température rouge. Reste le cuivre rouge, plus malléable, plus facile à travailler et à souder. Le vase employé dans ces expériences a été exécuté dans la fabrique de MM. Derosne et Cail.

Les détails qui précèdent montrent quelles difficultés rencontre le chimiste dans la nature des vases qu'il emploie, toutes les fois qu'il s'écarte des conditions communes de l'expérimentation.

Dans le cylindre de cuivre rouge qui vient d'être décrit, on a introduit de la tournure de fer en aussi grande quantité qu'il a été possible. Cette tournure avait été, au préalable, lavée à grande eau, triée, puis calcinée, pour détruire toute matière organique. On l'a chauffée au rouge dans le cylindre même, disposé horizontalement, et l'on a fait passer un courant d'hydrogène pur, de façon à réduire tout le fer à

l'état métallique. Ce résultat n'a pu être atteint qu'au bout de trois jours.

Pendant cette réduction, aussi bien que plus tard, on refroidit, à l'aide d'un courant continu d'eau froide, les tubes qui terminent le cylindre de part et d'autre. Ceci a pour but d'éviter toute altération des bouchons.

Quand la réduction du fer est terminée, on fait pénétrer dans le cylindre chauffé au rouge sombre le mélange d'oxyde de carbone, de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré; on fait marcher les gaz avec régularité, et l'on arrête l'expérience au moment où du cuivre chauffé dans un tube de verre vert horizontal, qui suit le cylindre métallique, commence à être attaqué par les gaz sulfurés.

Les gaz, après s'être désulfurés dans le cylindre et avoir traversé le tube de verre qui le suit, arrivent dans un petit flacon refroidi, puis dans un flacon laveur contenant une dissolution d'acétate de plomb, laquelle sert de témoin. De là, ils barbotent dans le brome que renferme une éprouvette à pied, de forme ovoïde; ils se lavent dans un flacon contenant une lessive de soude, et sont recueillis sur la cuve à eau.

En raison des expériences qui précèdent, on a jugé inutile d'analyser les gaz recueillis sur la cuve à eau; mais on s'est particulièrement attaché à l'étude du bromure de gaz oléfiant; on l'a isolé et on a retiré à l'état libre le carbure d'hydrogène qui l'avait formé.

On isole ce bromure en dissolvant l'excès de brome dans une lessive de soude moyennement concentrée et enlevant avec un tube de verre effilé le liquide neutre et pesant, insoluble dans la liqueur aqueuse; on réunit les produits de plusieurs opérations et on les distille avec précaution; le bromure distille en majeure partie vers 125 à 130 degrés; dans la cornue reste une très-petite quantité d'un composé bromé qui paraît renfermer un dérivé de la naphtaline.

Le bromure isolé a été chauffé à 275 degrés dans des tubes scellés à la lampe avec de l'eau, du cuivre et de l'iodure de potassium, conformément à la méthode décrite ailleurs pour régénérer le gaz oléfiant.

Voici quels résultats a fournis l'analyse des gaz régénérés.

1°.	100	volumes agités avec la potasse ont perdu
	2	volumes d'acide carbonique;
	98	volumes du résidu brûlés dans l'eudiomètre ont fourni
	190	volumes d'acide carbonique; la diminution finale (volumes réunis du gaz combustible et de l'oxygène employé à les brûler) était égale à
	382	volumes. Il est resté
	3	volumes d'azote.
2°.	98	volumes du même gaz non absorbable par la potasse ont été traités par le brome, ils ont perdu
	90	volumes.
3°.	8	volumes du gaz non absorbable par le brome ont été brûlés dans l'eudiomètre, ils ont fourni
	10	volumes d'acide carbonique; la diminution finale était égale à
	22,3	volumes, et il est resté
	3	volumes d'azote.

Enfin le gaz absorbable par le brome s'absorbe également dans l'acide sulfurique concentré, mais cette absorption s'opère seulement au moyen de 3000 secousses et avec les signes caractéristiques du gaz oléfiant.

La composition du gaz primitif, déduite des données précédentes, est la suivante :

Gaz oléfiant.	90
Hydrure d'éthyle.	5
Acide carbonique.	2
Azote.	3
	100

Cette composition s'accorde avec les données, car

100 volumes d'un tel mélange doivent céder à la potasse
2 volumes d'acide carbonique et
98 volumes du résidu, étant brûlés, fourniront
190 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
382,5 volumes, et le résidu d'azote à
3 volumes.

Ces vérifications suffiraient pour établir la nature du gaz examiné; mais il est bon de dire comment, au moyen des données précédentes, on peut calculer la composition du gaz analysé. On peut opérer ce calcul par plusieurs méthodes différentes déduites des données précédentes; elles se contrôlent les unes les autres :

1°. Par la connaissance qualitative des éléments du mélange, gaz oléfiant et hydrure d'éthyle, indépendamment de toute mesure relative à l'action du brome;

2°. Par la seule comparaison des six données eudiométriques, indépendamment de toute autre détermination numérique;

3°. Les résultats fournis par cette comparaison peuvent être rapprochés de la mesure relative à l'action du brome;

4°. En combinant cette même mesure avec les six données eudiométriques, on peut établir directement l'existence et la composition du gaz oléfiant.

1°. La nature du gaz est connue qualitativement : car l'action spécifique de l'acide sulfurique établit l'existence du gaz oléfiant; et l'analyse du résidu non absorbable par le brome indique l'existence de l'hydrure de l'éthyle. En effet, d'après l'analyse eudiométrique,

8 volumes de ce résidu renferment
3 volumes d'azote et
5 volumes du gaz combustible, lesquels ont fourni
10 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant de
22,3 volumes.

Or

5 volumes d'hydrure d'éthyle, C^4H^6, produisent
10 volumes d'acide carbonique et la diminution finale est de
22,5 volumes.

Dès lors les 95 volumes de gaz combustible contenus dans le premier mélange peuvent être regardés comme formés de gaz oléfiant, C^4H^4, et d'hydrure d'éthyle, C^4H^6 ; on calcule aisément leur proportion relative, car

$$x + y = 95,$$
$$2x + 2y = 190,$$
$$4x + 4\tfrac{1}{2}y = 382;$$

d'où

$$x = 91, \text{ gaz oléfiant,}$$
$$y = 4, \text{ hydrure d'éthyle.}$$

2°. Si l'on compare les six données eudiométriques, indépendamment de toute autre détermination numérique,

X étant le gaz éliminé par le brome et correspondant à la formule $C^{2N}H^{2N}$, produit nX acide carbonique et une diminution finale $\left(\frac{3}{2}n + 1\right)$X,

Y le gaz combustible non absorbé par le brome, produit $\frac{10}{5}$ Y acide carbonique et une diminution finale égale à $\frac{22,3}{5}$ Y;

on a donc pour le gaz combustible primitif :

$$X + Y = 95;$$
$$nX + 2Y = 190;$$
$$\left(\frac{3}{2}n + 1\right)X + \frac{22,3}{5}Y = 382.$$

D'où $n = 2$, car X n'est pas nul; ce qui prouve que le gaz soluble dans le brome est du gaz oléfiant :

$$X = 90,6, \text{ gaz oléfiant,}$$

et

$$Y = 4,4, \text{ hydrure d'éthyle.}$$

3°. D'après les premiers calculs,

100 volumes du gaz primitif renferment
91 volumes de gaz oléfiant,

D'après les seconds calculs, qui sont indépendants de toute hypothèse qualitative, ils renferment

90,6 volumes de gaz oléfiant.

L'absorption directe par le brome indique

90 volumes,

nombres qui s'accordent sensiblement les uns avec les autres.

4°. Si l'on combine la mesure relative à l'action du brome avec les six données eudiométriques, ce qui est après tout la marche la plus simple, on trouve que

90 volumes de gaz absorbable par le brome ont produit dans l'eudiomètre 190 — 10 =
180 volumes d'acide carbonique, la diminution finale correspondante étant égale à 382,5 — 22,3 =
360,2 volumes.

Or

90 volumes de gaz oléfiant doivent produire
180 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
360 volumes.

Ainsi le bromure de gaz oléfiant préparé au moyen du sulfure de carbone, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène sulfuré et du fer, a régénéré le gaz oléfiant avec sa composition et ses propriétés.

II. Voici les résultats de l'analyse du gaz régénéré dans une autre préparation :

100 volumes du gaz primitif traités par la potasse ont perdu
19 volumes d'acide carbonique.
81 volumes du résidu, traités dans l'eudiomètre, ont fourni
144 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
297 volumes, et l'azote à
9 volumes.

Le brome a dissous 54 volumes sur 81 volumes du gaz primitif privé d'acide carbonique.

Enfin

27 volumes du gaz non absorbable par le brome, brûlés, ont fourni
36 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
80 volumes et l'azote à
9 volumes.

D'où l'on déduit la composition suivante :

Gaz oléfiant.	54
Hydrure d'éthyle.	18
Acide carbonique.	19
Azote.	9
	100

Cette composition s'accorde avec les données, car

100 volumes d'un tel mélange doivent céder à la potasse
19 volumes; et
81 volumes du résidu, étant brûlés dans l'eudiomètre, fournissent
144 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant
297 volumes et l'azote
9 volumes.

Le brome doit dissoudre 54 volumes, et

27 volumes du gaz insoluble dans le brome doivent fournir
36 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
81 volumes et l'azote à
9 volumes.

Le calcul de ces résultats peut être exécuté par les divers procédés indiqués plus haut.

Ainsi, par exemple,

54 volumes du gaz dissous par le brome ont fourni 144 — 36 =
108 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant de 297 — 80 =
217 volumes,

nombres qui correspondent précisément à la composition du gaz oléfiant.

On donnera encore les analyses des gaz régénérés au moyen des bromures préparés dans diverses autres expériences. Ces bromures, moins abondants que les précédents, n'ont pu être purifiés par distillation. On les a traités directement par l'eau, le cuivre et l'iodure de potassium. La nature des gaz régénérés a été établie par des mesures suffisantes; mais leur proportion était trop faible pour permettre des vérifications aussi nombreuses que celles qui viennent d'être développées.

III. Gaz régénérés du bromure obtenu au moyen des produits de la réaction de l'hydrogène sulfuré et du sulfure de carbone sur le cuivre. — Privés d'acide carbonique par la potasse.

43 volumes de gaz brûlés dans l'eudiomètre ont fourni
76 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
153 volumes, et le résidu d'azote à
5 volumes.

Ces nombres répondent à la composition suivante :

Gaz oléfiant.	36
Hydrure d'éthyle.	2
Azote.	5
	43

IV. Gaz régénérés du bromure obtenu au moyen des produits de la réaction de l'hydrogène phosphoré et du sulfure de carbone sur le cuivre. — Privés d'acide carbonique par la potasse.

100 volumes de gaz brûlés dans l'eudiomètre ont fourni
192 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
390 volumes, et l'azote à
4 volumes.

100 du même gaz traités par le brome ont perdu 82,5 volumes.

Les nombres de l'analyse eudiométrique répondent à la composition suivante :

Gaz oléfiant.............	84
Hydrure d'éthyle........	12
Azote..................	4
	100

Les résultats précédents établissent la formation du gaz oléfiant au moyen du sulfure de carbone : une portion notable du sulfure concourt à cette formation. Il a été dit que la proportion du carbone contenu dans le gaz oléfiant peut s'élever jusqu'au seizième du carbone contenu dans le sulfure de carbone : c'est-à-dire que 32 litres de vapeur de sulfure de carbone peuvent fournir un litre de gaz oléfiant. La proportion du carbone qui concourt à la formation du gaz des marais est beaucoup plus considérable, car 8 litres de vapeur de sulfure de carbone ont fourni plus de 1 litre de gaz des marais.

On a cru utile d'isoler ce gaz de son mélange avec l'hydrogène, et de l'analyser à l'état de pureté. Pour atteindre ce but, il suffit d'agiter avec de l'alcool absolu préalablement bouilli 1 litre du gaz obtenu dans la réaction du cuivre sur un mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré. Ce gaz avait été préalablement lavé

dans du brome. Après une agitation suffisamment prolongée pour saturer l'alcool sous une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique, on en a rempli exactement un petit ballon et on l'a porté à l'ébullition. On a employé les précautions ordinaires pour isoler le gaz dégagé, du liquide qui se volatilisait en même temps. On a lavé le gaz avec de l'acide sulfurique concentré pour enlever les vapeurs d'alcool, puis on l'a analysé :

1 volume de ce gaz a fourni exactement
1 volume d'acide carbonique en absorbant
2 volumes d'oxygène.

Ces nombres répondent à la composition du gaz des marais pur, dont la formation se trouve ainsi complétement démontrée.

Pour démontrer l'identité complète du gaz oléfiant préparé au moyen du sulfure de carbone avec le gaz oléfiant ordinaire, on a jugé nécessaire de changer ce gaz en composés alcooliques caractéristiques. On a opéré sur les gaz régénérés du bromure obtenu dans la réaction d'un mélange de sulfure de carbone, d'oxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré sur le fer métallique. Ces gaz ont été agités avec de l'acide sulfurique concentré. L'absorption du gaz oléfiant s'est effectuée avec les caractères ordinaires, c'est-à-dire d'une manière lente et graduelle et avec le concours d'une agitation extrêmement prolongée. Quand elle a été terminée, on a étendu d'eau l'acide sulfovinique formé, en évitant toute élévation notable de température, on a saturé par du carbonate de baryte, filtré et évaporé au bain marie.

On a obtenu de beaux cristaux de sulfovinate de baryte parfaitement défini.

Ce sel a été chauffé au bain d'huile avec du benzoate de potasse à une température comprise entre 200 et 220 de-

grés ; il a fourni de l'éther benzoïque, c'est-à-dire un nouveau composé défini et caractéristique.

L'ensemble des expériences précédentes fournit donc une nouvelle méthode pour réaliser expérimentalement la synthèse du gaz des marais, celle du gaz oléfiant et celle de l'alcool au moyen des corps simples qui les constituent.

II. — *Action de divers corps hydrogénés sur le sulfure de carbone.*

Les expériences qui viennent d'être exposées sont les plus décisives au point de vue de la transformation du sulfure de carbone en carbures d'hydrogène ; mais ce ne sont pas les seules qui aient été exécutées en vue d'obtenir un semblable résultat. Le récit abrégé des autres essais n'est pas sans intérêt et achève de mettre dans tout son jour le jeu des affinités qui concourent à l'union du carbone avec l'hydrogène.

Ces essais ont été tentés par trois méthodes différentes :

1°. On a fait agir au rouge naissant un gaz hydrogéné sur le sulfure de carbone, sans faire intervenir d'autre substance chimiquement active ; on a opéré avec l'hydrogène, le gaz chlorhydrique, le gaz iodhydrique, le gaz ammoniac et l'hydrogène arséniqué.

2°. On a cherché à décomposer le sulfure de carbone par l'hydrogène naissant développé à la température de 275 degrés dans la réaction de l'eau sur les métaux ; le zinc seul et en présence de la potasse, le cuivre seul et en présence de l'iodure de potassium, enfin l'iodure de potassium, ont été éprouvés tour à tour.

3°. Dans la pensée que les composés bromurés seraient plus faciles à hydrogéner que les composés sulfurés, on a fait diverses tentatives au moyen d'un sulfoxybromure de carbone particulier, qui se produit dans la réaction du brome sur le sulfure de carbone en présence de l'eau.

1°. *Action directe des gaz hydrogénés sur le sulfure de carbone.*

L'action de l'hydrogène sur le sulfure de carbone, à la température du rouge sombre, a donné lieu tout d'abord à un dépôt de soufre dû à l'oxydation du sulfure par l'air des appareils; ensuite les deux corps ne réagissent presque plus l'un sur l'autre.

L'hydrogène arséniqué, saturé de vapeur de sulfure de carbone, puis chauffé dans une cloche courbe, se décompose avec formation d'un peu de sulfure d'arsenic et d'hydrogène sulfuré, mais sans dépôt sensible de carbone. Il paraît se former un peu de gaz des marais.

L'action du gaz chlorhydrique sur le sulfure de carbone, à la température du rouge sombre, est sensiblement nulle; le gaz ammoniac, même en présence du cuivre, n'a pas fourni de carbures gazeux.

Mais il n'en est pas de même de l'action du gaz iodhydrique sur le sulfure de carbone. Cette réaction s'exécute en dirigeant le mélange des deux corps à travers un tube de porcelaine chauffé à une température un peu plus élevée que le rouge sombre.

Il se forme du carbone doué de l'aspect métallique, de l'iode, du soufre libre et probablement de l'acide sulfhydrique; en même temps passent inaltérés du sulfure de carbone, de l'acide iodhydrique et de l'hydrogène phosphoré (provenant de l'iodure de phosphore employé dans la préparation). Un peu d'oxyde de carbone et d'acide carbonique sont produits par l'air des appareils; de l'hydrogène et une certaine proportion de gaz hydrocarbonés prennent naissance simultanément. Le volume des gaz hydrocarbonés est peu considérable, il s'élevait seulement à 20 centimètres cubes dans une expérience exécutée sur 50 grammes d'iodure de phosphore.

Pour analyser le mélange gazeux obtenu dans les condi-

tions précédentes, on élimine l'acide iodhydrique par l'eau; et, d'une part, l'hydrogène sulfuré et l'acide carbonique réunis par la potasse, puis l'hydrogène phosphoré par le sulfate de cuivre; d'autre part, l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène phosphoré réunis par le sulfate de cuivre, puis l'acide carbonique par la potasse. On absorbe alors l'oxygène par l'acide pyrogallique, la vapeur de sulfure de carbone par la potasse imbibée d'alcool, et on lave le gaz.

On brûle dans l'eudiomètre une portion du résidu; on traite une autre portion par le brome pour absorber le gaz oléfiant, puis par le protochlorure de cuivre pour absorber l'oxyde de carbone; on brûle ce qui reste dans l'eudiomètre et on détermine l'azote directement. La dernière combustion eudiométrique permet d'établir l'existence et la proportion de l'hydrogène et du gaz des marais. Comparée avec la première, elle doit vérifier la composition du gaz oléfiant. Les résultats relatifs à ce dernier gaz peuvent offrir quelque incertitude en raison de la difficulté d'éliminer au préalable l'hydrogène phosphoré et le sulfure de carbone; mais les résultats obtenus dans l'analyse eudiométrique des gaz combustibles qui ont résisté à l'emploi du brome, précédé de celui des dissolvants précédents, peuvent être regardés comme exacts.

Voici les nombres obtenus dans ces analyses :

100 volumes du gaz obtenu après l'action successive du sulfate de cuivre, de la potasse aqueuse puis alcoolique et de l'acide pyrogallique, ont été brûlés dans l'eudiomètre et ont fourni

33,5 volumes d'acide carbonique; la diminution finale due à la disparition du gaz combustible et de l'oxygène employé à le brûler était égale à

133 volumes.

100 volumes de ce gaz traités par le brome ont perdu 7 volumes; le résidu traité par le protochlorure de cuivre en solution acide a perdu 2 volumes.

On a fait détoner ce qui restait :

91 volumes de ce gaz ont fourni
17,5 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
102,5 volumes; il est resté
40 volumes d'azote.

D'après cette dernière analyse, le gaz non absorbable par le brome et par le protochlorure de cuivre, etc., était un mélange de

Gaz des marais	17,5
Hydrogène	33,5
Azote	40

Si l'on compare les résultats de la seconde analyse eudiométrique à ceux de la première, on trouve que

9 volumes du gaz total dissous par le brome et par le protochlorure de cuivre ont produit 33,5 — 17,5 =
16 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant de 133 — 102,5 =
30,5 volumes.

Résultats qui s'accordent avec un mélange de 7 volumes de gaz oléfiant et de 2 volumes d'oxyde de carbone, car

9 volumes d'un tel mélange produisent
16 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant de
31 volumes.

Ces nombres s'accordent d'ailleurs avec ceux que l'action du brome et celle du protochlorure de cuivre ont fournis et peuvent être regardés comme leur vérification.

En résumé, d'après le calcul des nombres obtenus, le gaz primitif, après les traitements indiqués ci-dessus, paraît

formé de

Gaz des marais..........	17,5
Gaz oléfiant.......	7
Oxyde de carbone........	2
Hydrogène	33,5
Azote..................	40

Malgré l'accord des analyses précédentes, l'existence du gaz oléfiant dans ce mélange, quoique très-probable, est sujette à quelque incertitude, comme il a été dit plus haut; mais celle du gaz des marais paraît incontestable.

Ainsi l'action réciproque du gaz iodhydrique et du sulfure de carbone, à la température rouge, donne naissance à du gaz des marais et probablement à du gaz oléfiant; peut-être l'hydrogène phosphoré concourt-il à ces phénomènes. On peut concevoir la réaction en raison de la facilité avec laquelle se décompose le gaz iodhydrique, d'où résulte de l'hydrogène naissant; mais il n'est pas facile de préciser le jeu réel des affinités qui concourent à cette formation des carbures d'hydrogène. Du reste, la proportion de ces carbures est bien faible relativement au poids du gaz iodhydrique; car, pour obtenir 1 litre de gaz hydrocarbonés, il faudrait employer près de 3 kilogrammes d'iode. C'est en raison de cette circonstance que l'on n'a pas poussé plus loin l'étude de la réaction.

2°. *Action de l'hydrogène naissant sur le sulfoxybromure de carbone.*

Si l'on abandonne ensemble pendant quelques mois un mélange de brome et de sulfure de carbone, en présence de l'eau, il se forme un composé liquide particulier, lequel renferme du brome, du soufre, de l'oxygène et du carbone : il suffit de mêler le brome avec le sulfure de carbone pour que ce composé commence à se former. Pour isoler ce corps, on agite avec de la potasse le mélange de brome et de sulfure

de carbone jusqu'à décoloration : il se sépare un liquide pesant, incolore ou légèrement orangé, doué d'une odeur particulière et extrêmement tenace. On le distille et on rejette les produits volatils au-dessous de 150 degrés, lesquels consistent principalement en sulfure de carbone. Le produit qui passe entre 150 et 200 degrés renferme du carbone, du brome, du soufre et de l'oxygène : il est exempt d'hydrogène. Traité par une lessive de soude concentrée, il s'y dissout lentement en formant du sulfate de soude, du bromure de sodium, etc., et un sel particulier, cristallisé en tables rhomboïdales et formé de carbone, de brome, de sodium, de soufre et d'oxygène.

Le sulfoxybromure de carbone chauffé à 250 degrés avec de l'eau et du zinc a fourni de l'hydrogène, de l'acide carbonique et une faible proportion de gaz carbonés combustibles : chauffé à 275 degrés avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium, il a fourni de l'acide carbonique, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone ; chauffé avec de l'eau et de l'iodure de potassium, il a produit de l'acide carbonique, du sulfure de carbone et de l'oxyde de carbone, etc. Bref, ce composé n'a pas donné de résultats satisfaisants au point de vue de la formation des carbures d'hydrogène.

3°. *Décomposition du sulfure de carbone par l'hydrogène naissant à 275 degrés.*

Tantôt on a eu recours au zinc, c'est-à-dire à un métal décomposant l'eau par lui-même, tantôt au cuivre, c'est-à-dire à un métal qui, sans dégager l'hydrogène de l'eau dans l'état d'isolement, paraît propre à la décomposer par affinité complexe avec le concours du sulfure de carbone.

On a d'abord chauffé le sulfure de carbone avec du zinc et de l'eau à 275 degrés, pendant quinze heures, dans un tube scellé à la lampe. On ouvre le tube sur le mercure et on analyse le gaz dégagé. On traite ce gaz par le sulfate de cuivre humide pendant quelques minutes, de façon à enlever l'hy-

drogène sulfuré (une petite quantité de sulfure de carbone s'absorbe en même temps); le résidu est traité par la potasse pour dissoudre l'acide carbonique; puis par l'acide pyrogallique et par la potasse, ce qui ne produit aucune diminution. On traite ce qui reste par la potasse et l'alcool, ce qui enlève le sulfure de carbone; on agite avec le brome qui ne change pas le volume, et l'on termine par la combustion eudiométrique du dernier résidu suivie de la mesure de l'azote.

100 volumes du gaz combustible demeuré insoluble dans les divers dissolvants ont fourni

3,7 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
126 volumes, et l'azote à
19,7 volumes.

D'où l'on déduit pour la composition de ce gaz :

Gaz des marais.........	3,7
Hydrogène..........	76,6
Azote................	19,7
	100,0

On voit que le sulfure de carbone traité par l'hydrogène naissant à 275 degrés peut donner naissance à du gaz des marais : mais la proportion de ce gaz est très-faible, et c'est en vain que l'on a cherché à l'augmenter par divers artifices.

Au mélange de sulfure de carbone, d'eau et de zinc on a ajouté de la potasse, pour faciliter l'élimination du soufre : ce mélange chauffé à 275 degrés a fourni de l'hydrogène pur.

Le cuivre et l'eau n'ont pas agi sensiblement sur le sulfure de carbone à 250 degrés. Le cuivre, l'eau et l'iodure de potassium chauffés à 275 degrés pendant vingt heures avec le sulfure de carbone, le détruisent complétement, avec formation d'acide carbonique et d'hydrogène, d'un peu d'hy-

drogène sulfuré et d'une trace de gaz carboné combustible, lequel paraît être du gaz des marais.

L'iodure de potassium, l'eau et le sulfure de carbone à 275 degrés, ont fourni seulement de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique.

III. — *Transformation du gaz des marais en propylène.*

Le gaz des marais est le plus simple des carbures d'hydrogène et le moins condensé : car 1 litre de ce gaz renferme seulement $\frac{1}{2}$ gramme de carbone, tandis que tous les autres gaz hydrocarbonés connus renferment dans 1 litre au moins 1 gramme de carbone. Aussi la synthèse du gaz des marais n'est-elle que le premier pas dans la synthèse des carbures d'hydrogène; on peut aller plus loin en soumettant le gaz des marais lui-même à diverses réactions : les unes reposent sur la formation intermédiaire de nouveaux composés liquides, et notamment sur la synthèse de l'esprit-de-bois, déjà développée dans ce recueil; les autres résultent de l'action directe que plusieurs corps gazeux exercent sur le gaz des marais. En voici le principe : le gaz des marais n'est pas seulement le moins riche en carbone de tous les gaz hydrocarbonés, mais son hydrogène est à son carbone dans un rapport plus grand que dans tout autre gaz : c'est ce qu'indique son nom d'hydrogène protocarboné et sa formule, C^2H^4, d'après laquelle l'hydrogène forme le quart du poids du gaz des marais. Si donc on enlève au gaz des marais une portion de cet hydrogène, à l'aide d'actions suffisamment ménagées, on pourra concevoir l'espérance d'obtenir quelqu'un des carbures d'hydrogène connus, tous plus riches en carbone et plus condensés.

On a cherché à enlever cette portion d'hydrogène par l'affinité de diverses substances, telles que l'oxygène et le chlore, employés en quantité insuffisante, avec le concours de l'étincelle électrique ou de la lumière solaire; telles encore

que le brome, l'iode, l'acide carbonique, etc., à la température rouge. Aucun de ces essais n'a donné de résultat décisif; mais on a été plus heureux en faisant réagir le gaz des marais et l'oxyde de carbone : ces deux gaz dirigés ensemble à travers un tube de verre vert, chauffé au rouge sombre et rempli de pierre ponce, ont fourni une petite quantité de propylène, $C^6 H^6$. Cette formation paraît due à la réaction de 2 volumes de gaz des marais sur 1 volume d'oxyde de carbone (1) :

$$2 C^2 H^4 + C^2 O^2 = C^6 H^6 + 2 HO.$$

Voici les détails de cette expérience qui a été reproduite plusieurs fois.

L'oxyde de carbone est dégagé de sa dissolution dans le protochlorure de cuivre acide, lavé dans l'eau au sein de deux éprouvettes successives contenant du brome, puis il se mélange dans un flacon tritubulé avec le gaz des marais.

Le gaz des marais est produit par la distillation d'un mélange d'acétate de soude fondu et de chaux sodée, lavé dans l'eau, puis dans deux éprouvettes successives contenant du brome sous une couche d'eau; enfin il se mélange avec l'oxyde de carbone dans le flacon tritubulé. Les deux gaz traversent ensuite une nouvelle éprouvette contenant du brome, puis une lessive de soude assez concentrée, et ils arrivent enfin dans un tube de verre vert, horizontal, long de 1^m, 20, large de 2 centimètres et rempli de fragments de pierre ponce.

Ce tube est chauffé au rouge sombre. Au bout du tube se trouve un petit flacon refroidi, un flacon laveur plein d'eau, une éprouvette ovoïde contenant du brome sous une couche d'eau; enfin un flacon laveur contenant de la lessive de

---

(1) On a été conduit à tenter cette expérience en raison des résultats annoncés par M. Dusart, relativement à la formation du propylène dans la distillation d'un mélange d'oxalate et d'acétate : l'oxalate fournit de l'oxyde de carbone, l'acétate du gaz des marais. M. Dusart avait attribué ce curieux résultat à la réduction de l'acétone, $C^6 H^6 O^2$, par l'oxyde de carbone.

soude. On fait marcher l'expérience pendant plusieurs heures.

A la fin de l'expérience, on dissout le brome dans une lessive alcaline, et il se sépare une petite quantité d'un bromure liquide, neutre et pesant, analogue à la liqueur des Hollandais bromée. Ce corps n'étant pas assez abondant pour être rectifié, on s'est borné à le chauffer à 275 degrés avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium, dans un tube scellé à la lampe.

100 volumes du gaz régénéré ont cédé à la potasse
4 volumes d'acide carbonique.
96 volumes du reste, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
264 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
492 volumes; il est resté
8 volumes d'azote.
96 volumes du gaz insoluble dans la potasse, traités par le brome, ont perdu
74 volumes.

Les résultats de l'analyse du gaz combustible s'accordent avec un mélange de propylène, C^6H^6, avec un peu d'hydrure de propyle, C^6H^8.

Soit x le volume du premier gaz, y celui du second.

$$x + y = 96 - 8 = 88 \text{ (gaz combustible)},$$
$$3x + 3y = 264 \text{ (acide carbonique)},$$
$$5,5x + 6y = 492 \text{ (diminution finale)},$$
$$y = 16$$
$$x = 72 \text{ propylène.}$$

Le brome indiquait 74.

En résumé, 100 volumes de ce gaz renferment :

Propylène	72
Hydrure de propyle	16
Acide carbonique	4
Azote	8
	100

La formation du propylène dans les conditions qui précèdent est un fait d'expérience; mais l'origine réelle de ce gaz donne lieu à une objection qu'il importe de ne pas dissimuler. Le gaz des marais qui a servi à le former n'a pas été produit avec des substances minérales, mais par la distillation de l'acétate de soude en présence d'un excès d'alcali.

A la vérité, l'acide acétique peut être préparé avec des éléments minéraux, par exemple avec l'alcool, lequel dérive du gaz oléfiant dont on a établi plus haut la formation; mais le gaz des marais n'est pas le seul corps qui prenne naissance dans la distillation des acétates; il se forme en même temps des carbures d'hydrogène gazeux et absorbables par le brome, de l'acétone et divers liquides empyreumatiques. Ces produits divers concourent-ils à la formation du propylène? Ce gaz ne pourrait-il pas préexister mélangé avec le gaz des marais, loin de se former dans la réaction de ce gaz sur l'oxyde de carbone? Sans regarder cette objection comme absolument réfutée, on peut toutefois remarquer que les expériences citées tout à l'heure ont été faites dans les conditions les plus propres à éliminer tout produit étranger au gaz des marais, car ce gaz se lavait, à trois reprises successives, dans des éprouvettes contenant du brome, et il n'a laissé dans la dernière absolument aucune trace de bromures liquides, insolubles dans les alcalis. L'action du brome arrête et détruit non-seulement les gaz étrangers, mais aussi toutes les vapeurs empyreumatiques. Enfin l'expérience a été reproduite à blanc avec le même appareil; seulement on a supprimé le dégagement d'oxyde de carbone; et il ne s'est formé aucune trace de bromure de propylène ou d'un bromure analogue.

Aussi peut-on admettre, sinon avec certitude, du moins avec grande probabilité, que le propylène se forme dans la réaction du gaz des marais sur l'oxyde de carbone

TROISIÈME PARTIE.

TRANSFORMATION DES CHLORURES DE CARBONE EN CARBURES D'HYDROGÈNE.

Les composés que le carbone forme avec les corps simples présentent une physionomie particulière et se distinguent des autres composés par la plupart de leurs propriétés. Ces différences sont déjà sensibles dans les oxydes de carbone, qui peuvent cependant être rapprochés à juste titre des oxydes formés par les autres métalloïdes. Elles sont plus accusées dans le sulfure de carbone, si analogue aux composés éthérés par ses propriétés physiques, bien que ses aptitudes chimiques l'assimilent aux autres sulfacides. Mais les dissemblances deviennent surtout frappantes dans l'étude des chlorures de carbone. En effet, les chlorures formés par les autres métalloïdes sont presque tous de nature acide ou susceptibles de donner naissance à des acides en se décomposant au contact de l'eau ; ce liquide les dissout ou les détruit avec une grande énergie. Au contraire, les chlorures de carbone sont des corps insolubles dans l'eau et parfaitement neutres vis-à-vis des réactifs acides ou alcalins.

En un mot, ces chlorures possèdent au plus haut degré les propriétés des éthers, c'est-à-dire des composés les plus caractéristiques de la chimie organique et les moins analogues aux composés formés par l'union réciproque des divers corps simples, à l'exception du carbone.

Ces propriétés spéciales des chlorures de carbone, qui rappellent déjà celles des carbures d'hydrogène, coïncident aussi avec une difficulté plus marquée dans l'union du chlore avec le carbone, avec une stabilité moindre, avec variété plus grande dans les produits de cette combinaison. Tandis que le carbone s'unit directement avec le soufre et l'oxygène, et que les composés formés résistent à l'influence de températures extrêmement élevées, le carbone et le

chlore ne se combinent pas directement, et la chaleur rouge suffit pour détruire toutes leurs combinaisons.

Aussi les chlorures de carbone, formés d'abord au moyen des carbures d'hydrogène, n'ont pu être produits par voie minérale que dans ces dernières années : c'est M. Kolbe qui a réussi le premier à former les chlorures de carbone par voie minérale, en faisant agir le chlore sur le sulfure de carbone. Sans développer ici cette belle réaction, il suffira de dire qu'elle peut donner naissance, suivant les circonstances, à quatre chlorures de carbone distincts, à savoir :

Le perchlorure, $C^2 Cl^4$;

Le sesquichlorure, $C^4 Cl^6$;

Le protochlorure, $C^4 Cl^4$;

Et le chlorure de Julin, représenté jusqu'ici par la formule

$$C^4 Cl^2,$$

mais auquel les expériences qui vont suivre paraissent assigner la formule

$$C^{20} Cl^{10}.$$

Ce sont ces chlorures qu'il s'agit de changer en carbures d'hydrogène pour établir, par une troisième voie, la synthèse de ces carbures. Les affinités puissantes du chlore rendent facile cette transformation.

En effet, il suffit de faire agir sur les chlorures de carbone l'hydrogène libre à la température du rouge sombre pour en séparer le chlore sous forme d'acide chlorhydrique : une portion du carbone demeure libre, une autre portion s'unit à l'hydrogène et forme des carbures d'hydrogène correspondants aux chlorures décomposés. On prépare d'abord les quatre chlorures de carbone au moyen du chlore et du sulfure de carbone, puis on les décompose par l'hydrogène.

L'expérience s'exécute en vaporisant la substance chlorée dans un courant d'hydrogène convenablement réglé,

et dirigeant le mélange à travers un tube de verre vert rempli de pierre ponce, et chauffé à une température comprise entre le rouge sombre et le rouge vif, selon les circonstances. Au sortir du tube, les gaz traversent un flacon refroidi, un second flacon plein d'eau, une éprouvette ovoïde contenant du brome, un flacon laveur renfermant de la soude, et ils sont recueillis sur la cuve à eau.

Dans ces conditions, le perchlorure de carbone, C^2Cl^4, et le sesquichlorure de carbone, C^4Cl^6, fournissent une proportion considérable de gaz oléfiant, C^4H^4, et une certaine quantité du gaz des marais, C^2H^4. C'est ce qui résulte des analyses suivantes :

I. Gaz recueillis sur la cuve à eau, après avoir traversé le brome.

1°. 100 volumes du gaz obtenu dans l'action de l'hydrogène sur le perchlorure de carbone, brûlés dans l'eudiomètre, produisent
2 volumes d'acide carbonique; la diminution finale était égale à
153 volumes.

Ce gaz est donc formé de

Gaz des marais	2
Hydrogène	98
	100

2°. 100 volumes du gaz obtenu dans la décomposition du sesquichlorure de carbone par l'hydrogène, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
5 volumes d'acide carbonique; la diminution finale était égale à
157,5 volumes.

Ce gaz est donc formé de

Gaz des marais	5
Hydrogène	95
	100

II. Gaz régénérés des bromures obtenus au moyen des gaz formés dans la réaction des chlorures de carbone sur l'hydrogène.

Cette régénération s'opère en chauffant les bromures à 275 degrés avec de l'eau, du cuivre et de l'iodure de potassium dans des tubes scellés à la lampe.

1°. 100 volumes du gaz correspondant au perchlorure de carbone, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
190 volumes d'acide carbonique; la diminution finale était égale à
387 volumes. L'azote est égal à
5 volumes.

100 volumes de ce gaz traités par le brome ont perdu 81 volumes.

19 volumes du gaz non absorbable par le brome, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
28,5 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
64 volumes. L'azote est égal à
5 volumes.

Ces nombres s'accordent avec la composition suivante dont le calcul est indépendant de la mesure relative à l'action du brome :

Gaz oléfiant	80
Hydrure d'éthyle	15
Azote	5
	100

La proportion du gaz oléfiant calculée s'accorde sensiblement avec l'absorption par le brome. De plus on peut remarquer que

81 volumes du gaz absorbable par le brome ont fourni $190 - 28,5 =$
161,5 volumes d'acide carbonique, la diminution finale correspondante étant égale à $387 - 64 =$
323 volumes,

c'est-à-dire que la composition de ce gaz s'accorde avec celle du gaz oléfiant, ce qui vérifie d'une autre manière l'hypothèse faite dans le calcul direct des résultats eudiométriques.

2°. 40 volumes du gaz correspondant au sesquichlorure de carbone, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
54 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
112 volumes, et l'azote à
10 volumes.

Sur 40 volumes le brome en dissout 24.

D'où l'on déduit, en utilisant toutes les données :

Gaz oléfiant.	24,0
Hydrure d'éthyle.	2,3
Hydrogène.	2,3
Oxyde de carbone.	1,3
Azote.	10,0
	39,9

3°. 100 volumes du gaz correspondant au protochlorure de carbone, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
175 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
351 volumes, et l'azote à
2 volumes.

Le brome agité avec ce gaz en absorbe les 76 centièmes. L'acide sulfurique en dissout 75,5 centièmes; cette absorption exige une agitation violente et prolongée, et présente tous les caractères qui répondent au gaz oléfiant.

24 volumes du gaz non dissous par le brome, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
22 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
44 volumes, et l'azote à
2 volumes.

Ces divers nombres s'accordent avec la composition suivante, dont le calcul est indépendant de toute mesure relative à l'action du brome :

Gaz oléfiant.	77,0
Hydrure d'éthyle.	3,5
Hydrogène.	3,5
Oxyde de carbone.	14,0
Azote.	2,0
	100,0

La proportion de gaz oléfiant déterminée par le calcul s'élève à 77.

La proportion de gaz oléfiant déterminée par le brome s'élève à 76.

La proportion de gaz oléfiant déterminée par l'acide sulfurique s'élève à 75,5.

La nature de ce gaz est d'ailleurs établie suffisamment par le mode d'action exercé par l'acide sulfurique. On peut la contrôler en comparant le volume absorbé par le brome aux six données eudiométriques : en effet

76 volumes du gaz absorbé par le brome ont fourni 175 — 22 =
153 volumes d'acide carbonique, la diminution finale correspondante étant égale à 351 — 44 =
307 volumes.

Or

76 volumes de gaz oléfiant doivent fournir
152 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
304 volumes.

Le chlorure de Julin, chauffé au rouge vif dans un courant d'hydrogène, a produit une grande quantité d'un corps cristallisé présentant les propriétés de la naphtaline, $C^{20}H^{8}$.

Les chlorures de carbone employés dans les expériences

ci-dessus avaient été préparés au moyen du chlore et du sulfure de carbone : ces expériences fournissent donc un nouveau moyen pour préparer le gaz oléfiant, le gaz des marais et la naphtaline au moyen des corps simples qui les constituent.

QUATRIÈME PARTIE.

FORMATION DE CARBURES D'HYDROGÈNE PLUS COMPLIQUÉS PAR L'ACTION DE LA CHALEUR SUR LES ACÉTATES ET SUR LES BUTYRATES.

La synthèse des carbures d'hydrogène les plus simples, tels que le gaz des marais, le gaz oléfiant et le propylène, est établie par les expériences exécutées sur les combinaisons binaires du carbone : oxyde, sulfure et chlorures. Pour s'élever à la formation de carbures d'hydrogène plus compliqués que les précédents, on va recourir non plus aux composés binaires du carbone eux-mêmes, mais aux carbures d'hydrogène auxquels ils ont donné naissance. Au moyen de ces carbures d'hydrogène, on peut former des alcools; au moyen de ces alcools, des acides correspondants. Par exemple, avec le gaz oléfiant, préparé au moyen d'éléments minéraux, on peut former l'alcool ordinaire, comme on l'a prouvé dans les parties précédentes : or chacun sait avec quelle facilité, sous l'influence de l'oxygène, l'alcool se change en acide acétique. La synthèse du gaz oléfiant implique donc celle de l'alcool ordinaire et celle de l'acide acétique; et il est permis de prendre cet acide acétique pour nouveau point de départ de la synthèse des autres composés organiques.

Voici quelles idées ont déterminé le choix de cette nouvelle base d'expérimentation.

L'acide acétique est extrêmement analogue à l'acide formique par ses propriétés physiques et chimiques; seulement il est plus riche en carbone et en hydrogène, moins riche en oxygène : il doit se prêter plus aisément à la for-

mation des composés hydrocarbonés. On peut donc espérer réaliser cette formation en plaçant l'acide acétique dans les mêmes conditions où l'acide formique a fourni des carbures d'hydrogène, c'est-à-dire en le distillant en présence d'un alcali propre à retenir l'oxygène sous forme d'acide carbonique : le carbone et l'hydrogène excédant devront demeurer combinés. Et par le fait, c'est ainsi que tous les chimistes préparent le gaz des marais, depuis les expériences de M. Persoz et celles de M. Dumas. Comme le gaz des marais, $C^2 H^4$, présente une composition plus simple que l'acide acétique, $C^4 H^4 O^4$, sa formation au moyen des acétates n'est pas une synthèse, mais une analyse. Mais on va établir qu'en même temps que ce gaz, et comme produits secondaires formés dans la même réaction, peuvent prendre naissance des carbures d'hydrogène plus condensés que le gaz des marais et notamment le gaz oléfiant, $C^4 H^4$, le propylène, $C^6 H^6$, le butylène, $C^8 H^8$, l'amylène, $C^{10} H^{10}$, etc., carbures caractérisés par une composition commune sous une condensation différente.

Ces phénomènes ont été signalés plus haut dans la distillation du formiate de baryte (*voir* page 14); ils ont donné naissance au gaz oléfiant, au propylène et probablement à des carbures encore plus compliqués. Ils se manifestent avec plus d'intensité dans la distillation sèche des acétates, plus riches en carbone que les formiates; ils se retrouvent dans celle des butyrates plus riches encore en carbone, et même dans celle du sucre; bref, ils paraissent se rencontrer dans toute distillation sèche d'une matière organique opérée en présence d'un excès d'alcali. Leur rôle analytique était déjà connu; et les expériences contenues dans ce Mémoire démontrent leur caractère synthétique, relativement à la formation des carbures d'hydrogène.

L'intervention des alcalis dans ces formations n'est pas indispensable; en effet, la chaleur suffit dans certains cas

pour réaliser cette même production de carbures d'hydrogène aux dépens des éléments de la substance organique : mais les matières volatiles, telles que l'acide acétique ou butyrique, exigent en général pour se détruire une température plus haute et fournissent des produits plus simples, quand elles sont isolées, que lorsqu'elles sont unies avec un alcali.

En effet, la présence d'un alcali détermine la décomposition de l'acide acétique à une température à peine supérieure à 400 degrés, et les produits peuvent être soustraits immédiatement à toute action ultérieure de la chaleur, circonstance très-favorable à leur conservation, tandis que l'acide acétique libre peut traverser un tube chauffé au rouge sombre sans se décomposer; mais la température à laquelle il se détruit est si élevée et doit être prolongée de telle manière, qu'il ne peut guère en résulter que des composés peu variés et très-stables.

Parmi ces derniers composés on rencontre certains carbures d'hydrogène, très-stables et cependant remarquables par la complication de leur formule; telles sont la naphtaline et la benzine, obtenues en décomposant l'acide acétique et l'alcool sous l'influence d'une température rouge.

A mesure que l'on s'élève à la formation de carbures plus compliqués, on acquiert par là même des moyens de synthèse de plus en plus puissants; en effet, on s'éloigne des composés simples et stables de la chimie minérale, dont les conditions d'équilibre sont si étroites et si prépondérantes, et l'on arrive à la formation de ces composés délicats et mobiles qui caractérisent la chimie organique et qu'il est en général facile de transformer et de combiner les uns avec les autres. Des carbures d'hydrogène on passe aux composés oxygénés, aux alcools, et ce nouveau pas est décisif, car il permet de disposer des réactions si diverses et si ingénieuses que les chimistes ont successivement imaginées.

Sans entrer dans le détail infini des résultats que ces

réactions permettent de pressentir ou de réaliser, on s'est borné à établir que la formation de carbures d'hydrogène plus compliqués que ne l'est l'acide décomposé, observée dans la distillation des formiates et des acétates, se retrouve dans la distillation sèche des butyrates et n'est point un phénomène particulier aux deux premiers genres de sels : mais il paraît s'étendre à tous les composés analogues; c'est donc là un procédé général de synthèse, car chaque carbure fournit un alcool, chaque alcool un acide correspondant. Si donc un acide peut former à son tour des carbures plus compliqués, analogues aux premiers et à ceux des alcools, puis des alcools et des acides correspondants, on voit que cette méthode de synthèse n'a pour ainsi dire aucune limite.

En résumé, cette partie renferme l'exposition des expériences suivantes :

Première section. Distillation sèche des acétates : synthèse du propylène, du butylène et de l'amylène, etc.

Deuxième section. Action de la chaleur rouge sur l'acide acétique et sur l'alcool : synthèse de la naphtaline, de la benzine, etc.

Troisième section. Distillation sèche des butyrates et de quelques autres substances.

I. — *Distillation sèche des acétates.*

On vient d'exposer d'une manière générale les principes en vertu desquels se forment des carbures d'hydrogène analogues au gaz oléfiant dans la distillation des acétates; il reste à développer le récit des expériences qui établissent cette formation.

Ces expériences ont été exécutées sur de l'acétate de soude pur, privé d'eau par la fusion, et dont le poids total, employé dans les diverses expériences, s'élevait à environ 10 kilogrammes. Tantôt on s'est borné à distiller l'acétate de soude isolément; tantôt on l'a mélangé avec son poids de limaille de fer, tantôt avec son poids de chaux sodée, tantôt

enfin avec deux fois son poids de la même substance. Ces conditions si diverses n'ont pas paru exercer d'influence bien marquée sur la production des carbures d'hydrogène; bien qu'elles modifient extrêmement la nature et la proportion des autres liquides empyreumatiques.

Pour simplifier les résultats et diminuer la proportion de ces derniers liquides, on a opéré en général sur un mélange de 1 partie d'acétate de soude avec 1 partie de chaux sodée.

On introduit ce mélange dans une cornue de grès vernie, et on chauffe avec précaution; les gaz formés traversent deux flacons refroidis, puis deux éprouvettes ovoïdes contenant du brome, un flacon laveur à lessive de soude, et ils se dégagent sur la cuve à eau. Le gaz recueilli sur la cuve à eau est formé par du gaz des marais sensiblement pur. Dans le brome se sont condensés le gaz oléfiant et les carbures analogues : propylène, butylène, amylène, etc.

On dissout immédiatement l'excès de brome dans une lessive de soude moyennement concentrée, sans éviter le dégagement de chaleur produit au moment de cette réaction. Dans ces conditions, l'alcali détruit non-seulement l'excès de brome, mais aussi divers liquides bromurés, dérivés des liquides pyrogénés de l'acétate de soude : leur destruction est indispensable si l'on veut obtenir à l'état de pureté les bromures d'hydrogène carbonés. Si l'on n'emploie pas tout d'abord un grand excès d'alcali, la décomposition des liquides indiqués ci-dessus est accompagnée par un développement de vapeurs extrêmement irritantes et capables de provoquer l'inflammation des yeux : en même temps, la liqueur surnageante brunit fortement.

Quand la réaction de l'alcali sur le brome est terminée et avant tout refroidissement, on ajoute à la solution alcaline huit à dix fois son volume d'eau, afin d'éviter la précipitation du bromate de soude pulvérulent, et on décante à l'aide d'une pipette les bromures liquides neutres et incolores formés par les hydrocarbures. On réunit les produits

de plusieurs opérations et on les distille. On recueille séparément les bromures volatils au-dessous de 140 degrés; les bromures volatils de 140 à 155 degrés; les bromures volatils de 155 à 170 degrés; les bromures volatils de 170 à 200 degrés. A ce moment, il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide bromhydrique, et le liquide contenu dans la cornue tubulée commence à noircir; on arrête la distillation. On reprend alors les liquides distillés, et on les redistille séparément. Après trois séries de distillations systématiques, on parvient à obtenir :

1°. Un liquide volatil vers 145 degrés, lequel est du bromure de propylène : c'est le produit principal ;

2°. Un liquide volatil vers 160 degrés et un peu plus haut, lequel est du bromure de butylène;

3°. Un liquide volatil entre 175 et 180 degrés, lequel est du bromure d'amylène : ce corps est très-peu abondant, à chaque distillation il dégage un peu d'acide bromhydrique;

4°. Quelques gouttes volatiles au-dessous de 140 degrés, lesquelles sont un mélange de bromure de propylène et de bromure de gaz oléfiant ;

5°. Dans la cornue où s'opère la première distillation, restent divers liquides bromurés qu'on ne peut volatiliser à 200 degrés sans les décomposer : ces liquides paraissent renfermer des bromures correspondants à des hydrogènes carbonés plus condensés que l'amylène.

On a régénéré séparément les carbures d'hydrogène contenus dans les divers bromures purifiés, en les chauffant à 275 degrés avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium, et on les a soumis à l'analyse.

Voici le détail des résultats qui établissent la formation des carbures d'hydrogène signalés ci-dessus.

Gaz oléfiant, $C^4 H^4$.

L'existence du gaz oléfiant a été établie par les preuves suivantes :

1°. Formation d'un bromure volatil au-dessous de 140 degrés et régénération du gaz oléfiant contenu dans ce bromure. Dans ces conditions, le gaz oléfiant est mélangé de propylène; mais son existence et sa composition peuvent être démontrées par les procédés analytiques développés plus haut : l'action de l'acide sulfurique sur le gaz oléfiant qu'il absorbe d'une manière graduelle et continue, avec le concours d'une agitation prolongée pendant 3000 secousses, est tout à fait caractéristique.

2°. Formation d'un iodure décomposable par la potasse à 100 degrés avec régénération de gaz oléfiant. On va donner les résultats de cette expérience, plus nette que la précédente, parce qu'elle permet d'isoler complétement le gaz oléfiant.

Pour obtenir l'iodure de gaz oléfiant, on fait passer sur de l'iode, fondu dans un ballon à long col, les gaz formés pendant la distillation de l'acétate de soude; puis on dissout l'excès d'iode dans une lessive de soude, et on isole la matière à demi carbonisée qui demeure inattaquée : c'est un mélange de l'iodure de gaz oléfiant avec divers produits de décomposition par l'iode des autres gaz ou vapeurs pyrogénées. On introduit cette masse dans un petit ballon rempli de potasse, et on fait bouillir : l'iodure est détruit et laisse dégager la plus grande partie du gaz oléfiant qu'il renfermait.

100 volumes du gaz combustible ainsi dégagés, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni

203 volumes d'acide carbonique; la diminution finale due à la disparition du gaz combustible et de l'oxygène employé à le brûler était égale à

408 volumes.

Ce gaz était entièrement absorbable par le brome.

Or

100 volumes du gaz oléfiant doivent fournir

200 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à

400 volumes.

Les nombres précédents s'accordent donc sensiblement avec la composition du gaz oléfiant : le léger écart qu'ils présentent est dû soit à la présence d'une petite quantité de carbures plus condensés, soit à quelque imperfection dans l'analyse, l'une des premières qui aient été exécutées dans cette longue série d'expériences.

La possibilité d'isoler le gaz oléfiant des carbures analogues au moyen de l'iode est fort intéressante, car ces carbures peuvent également s'unir avec ce métalloïde; mais il paraît que leurs iodures se forment avec plus de lenteur et se détruisent beaucoup plus facilement sous l'influence de la chaleur employée dans la réaction..

Du reste, la proportion du gaz oléfiant formé dans la distillation des acétates est extrêmement faible.

Propylène, C^6H^6.

L'existence du propylène repose sur les preuves suivantes :

1. On a obtenu un bromure neutre, liquide et volatil vers 140 degrés. Ce bromure renferme :

C.	17,2
H.	2,9
Br.	79,4
	99,5

La formule

$$C^6 H^6 Br^2$$

exige :

C.	17,8
H.	3,0
Br.	79,2
	100,0

2. Ce bromure, décomposé à 275 degrés par le cuivre, l'eau et l'iodure de potassium, a régénéré des gaz dont voici l'analyse :

1°. 100 volumes du gaz privé d'acide carbonique ont fourni dans l'eudiomètre
161,5 volumes d'acide carbonique; la diminution finale était égale à
367 volumes, et l'azote à
5 volumes.

2°. 67 volumes du gaz non absorbable par le brome ont fourni
62 volumes d'acide carbonique; la diminution finale était égale à
185 volumes, et l'azote à
5 volumes.

3°. 100 volumes du gaz primitif, agités avec le brome, ont perdu
33 volumes.

4°. 100 volumes du même gaz, agités avec l'acide sulfurique concentré, ont perdu immédiatement
32,5 volumes. Une agitation très-prolongée n'a pas augmenté l'absorption.

5°. 67 volumes du gaz non absorbable par l'acide sulfurique, agités par le protochlorure de cuivre, n'ont pas diminué sensiblement de volume : ce qui exclut l'oxyde de carbone. On les a agités ensuite avec de l'alcool absolu ; puis on a enlevé la vapeur de cet alcool avec de l'eau : le gaz était réduit à
52 volumes. Il avait donc perdu par voie de dissolution
15 volumes.

6°. Ces 52 volumes, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
18 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
97 volumes, et l'azote à
5 volumes.

7°. Enfin l'alcool qui avait agi sur le mélange gazeux a été étendu d'eau : il a dégagé un gaz dont
5 volumes, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
15,5 volumes d'acide carbonique; la diminution finale était égale à
31 volumes.

L'ensemble des résultats précédents, qui se vérifient les uns les autres, peut se représenter de la manière suivante :

Propylène	33
Hydrure de propyle	21
Hydrogène	41
Azote	5
	100

Le calcul de ces nombres peut s'exécuter par plusieurs méthodes indépendantes les unes des autres, s'appuyant sur des données numériques toutes différentes, et destinées à se fournir un contrôle réciproque. C'est pour obtenir ce contrôle que l'on a multiplié les mesures plus qu'il n'était nécessaire pour déterminer les résultats.

Soit x le volume du propylène, C^6H^6, y celui de l'hydrure de propyle, C^6H^8, z celui de l'hydrogène.

On peut calculer la composition du gaz primitif d'après les trois premières données eudiométriques (1°) seulement :

$$100 - 5 \text{ (azote)} = 95 = x + y + z, \quad 161,5 = 3x + 3y,$$
$$367 = 5\tfrac{1}{2}x + 6y + 1\tfrac{1}{2}z,$$

d'où

$x = 35$, propylène;
$y = 19$, hydrure de propyle;
$z = 41$, hydrogène.

On peut calculer la composition du gaz non absorbable par le brome (2°) d'après les données eudiométriques qui lui correspondent :

$$67 - 5\,(\text{azote}) = 62 = y + z, \quad 62 = 3y, \quad 185 = 6y + 1\tfrac{1}{2}z,$$

d'où

$y = 21$, hydrure de propyle ; $z = 41$, hydrogène.

On peut aussi calculer la composition du gaz non absorbable par l'acide sulfurique et non dissous par l'action d'une certaine quantité d'alcool (6°) d'après les données eudiométriques qui lui correspondent :

$$52 - 5\,(\text{azote}) = 47 = y' + z, \quad 18 = 3y', \quad 97 = 6y' + 1\tfrac{1}{2}z,$$

d'où

$y' = 6$, hydrure de propyle, $z = 41$, hydrogène.

Enfin, le gaz dissous par l'alcool et redégagé par l'eau de cette dissolution (7°) présente la composition de l'hydrure de propyle, C^6H^8, car

5 volumes d'hydrure de propyle doivent fournir
15 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant de
30 volumes.

On voit que ces données s'accordent sensiblement les unes avec les autres, et conduisent à admettre l'existence des mêmes gaz combustibles.

Elles s'accordent également avec l'action dissolvante (3° et 4°), car la proportion du propylène absorbé par le brome s'élève à 33 centièmes ; par l'acide sulfurique à 32,5 centièmes ; déduite par le calcul du premier système de données eudiométriques, elle est égale à 35 centièmes.

Enfin on peut contrôler les résultats en comparant les données eudiométriques aux mesures obtenues par absorption pour en déduire la composition des gaz absorbés.

En effet,

33 volumes du gaz absorbable par le brome ont fourni $161,5 - 62 =$
100,5 volumes d'acide carbonique, la diminution finale correspondante étant égale à $367 - 185 =$
182 volumes.

Or

33 volumes de propylène, $C^6 H^6$, fournissent
99 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
181,5 volumes.

Le gaz absorbable par le brome présente donc la composition du propylène.

D'autre part,

15 volumes du gaz dissous par l'alcool ont fourni $62 - 18 =$
44 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à $187 - 97 =$
90 volumes.

Or

15 volumes d'hydrure de propyle, $C^6 H^8$, fournissent
45 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
90 volumes.

Le gaz dissous par l'alcool présente donc la composition de l'hydrure de propyle ; comme son analyse directe l'a démontré d'ailleurs.

Ces analyses ont été répétées à plusieurs reprises sur du bromure de propylène obtenu au moyen de l'acétate de soude dans des opérations différentes : on a toujours obtenu des résultats analogues aux précédents. Voici deux autres de ces analyses.

Autre analyse, dans laquelle le gaz régénéré provenait d'une proportion de bromure beaucoup plus forte.

100 volumes du gaz combustible, privé d'acide carbonique, ont été brûlés dans l'eudiomètre et ont fourni
300 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant de
562 volumes.
100 volumes de ce gaz, traités par le brome, se sont réduits à
25 volumes.

Soit x le volume du propylène, y celui de l'hydrure de propyle :

$$x + y = 100, \quad 3x + 3y = 300, \quad 5{,}5x + 6y = 562,$$

d'où

$$z = \text{propylène} = 76,$$
$$y = \text{hydrure de propyle} = 24.$$

Ces nombres sont confirmés par le résultat obtenu dans l'action du brome, lequel a donné 75 volumes.

Autre analyse.

1°. 100 volumes du gaz obtenu dans une autre préparation, et privé d'abord d'acide carbonique, ont fourni dans l'eudiomètre
198 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant de
410 volumes, et l'azote égal à
9 volumes.

2°. 55 volumes de la portion non absorbable par le brome du gaz précédent ont fourni dans l'eudiomètre
62 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant de
161 volumes, et l'azote égal à
9 volumes.

3°. Le gaz non absorbable par le brome a été agité avec un peu d'alcool absolu, puis lavé à l'acide sulfurique, 55 volumes de ce gaz avaient diminué de 7 volumes. On a analysé le gaz non dissous :

48 volumes ont alors fourni
40,5 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant de
119,5 volumes, et l'azote égal à
9 volumes.

4°. A l'alcool absolu qui avait dissous une portion du gaz, on ajouté de l'eau bouillie, et analysé le gaz dégagé :

47 volumes de ce gaz ont fourni
140,5 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant de
282 volumes.

5°. 100 volumes du gaz primitif, traités par le brome, ont perdu
45 volumes.

6°. 100 volumes du même gaz, agités avec l'acide sulfurique concentré, ont perdu presque immédiatement
44 volumes.

L'ensemble des résultats précédents peut se représenter de la manière suivante :

Propylène	45,0
Hydrure de propyle	20,5
Hydrogène	25,5
Azote	9,0
	100,0

Voici les calculs, lesquels peuvent s'exécuter par plusieurs méthodes indépendantes les unes des autres :

x propylène ; y hydrure de propyle ; z hydrogène.

D'après les trois premières données eudiométriques (1°) seulement, x, y, z sont déterminés, car

$$x + y + z = 100 - 9\,(\text{azote}) = 91,$$
$$3x + 3y = 198,$$
$$5\tfrac{1}{2}x + 6y + 1\tfrac{1}{2}z = 400,$$

d'où

$$x = 47, \text{ propylène,}$$
$$y = 19, \text{ hydrure de propyle,}$$
$$z = 25, \text{ hydrogène.}$$

De même la composition du gaz non absorbable (2°) par le brome peut être calculée isolément :

$$y + z = 55 - 9 \text{ (azote)} = 46,$$
$$3y = 62,$$
$$6y + 1\tfrac{1}{2}z = 161.$$

$$y = 20,5, \text{ hydrure de propyle ;}$$
$$z = 24,5, \text{ hydrogène.}$$

De même la composition du gaz non absorbable par le brome et non dissous par l'action d'une certaine quantité d'alcool (3°) :

$$y' + z = 48 - 9 = 39, \quad 3y' = 40,5, \quad 6y' + 1\tfrac{1}{2}z = 119,5.$$

$$y' = 13,5, \text{ hydrure de propyle,}$$
$$z = 25,5, \text{ hydrogène.}$$

Le gaz dissous par l'alcool et dégagé par l'eau de cette dissolution (4°) présente la composition de l'hydrure de propyle, C^6H^8, car

47 volumes d'hydrure de propyle doivent fournir
141 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
282 volumes.

L'action du brome et celle de l'acide sulfurique (5° et 6°) s'accordent sensiblement avec les données eudiométriques, car le propylène absorbé par le brome s'élève à 45 volumes ; le propylène absorbé par l'acide sulfurique s'élève à 44 volumes. Déduit par le calcul du premier système de données eudiométriques, il est égal à 47 volumes.

Enfin on peut contrôler les résultats en comparant les données eudiométriques aux mesures obtenues par absorp-

tion pour en déduire la composition du gaz absorbé. En effet,

45 volumes de gaz absorbé par le brome ont fourni 198 — 62 =

136 volumes d'acide carbonique, la diminution finale correspondant à 410 — 161 =

249 volumes.

Or

45 volumes de propylène, $C^6 H^6$, fournissent

135 volumes d'acide carbonique, en donnant lieu à une diminution finale de

247,5 volumes.

Le gaz absorbable par le brome possède donc la composition du propylène.

D'autre part,

7 volumes du gaz dissous par l'alcool ont fourni 62 — 40,5 =

21,5 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à 161 — 119,5 =

41,5 volumes.

Or

7 volumes d'hydrure de propyle, $C^6 H^8$, fournissent

21 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant de

42 volumes.

Le gaz dissous par l'alcool présente donc la composition de l'hydrure de propyle, comme son analyse directe l'a d'ailleurs démontré.

La formation du propylène dans la distillation sèche de l'acétate de soude est établie par les analyses précédentes; elle peut être corroborée par diverses épreuves qui vont être indiquées.

3. D'après l'étude des bromures correspondants aux gaz carbonés, on est conduit à regarder le propylène comme beaucoup plus abondant que tous les autres carbures analogues. Cette opinion est confirmée par l'analyse directe des gaz

pyrogénés, recueillis sans leur faire subir l'action du brome. Voici l'une des plus caractéristiques parmi ces analyses, celle qui a fourni la plus forte proportion de carbures absorbables par le brome.

1°. 100 volumes de gaz recueilli sur l'eau, et privé d'acide carbonique par la potasse, ont été brûlés dans l'eudiomètre et ont fourni
130,5 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
327 volumes. L'azote s'élève à
1 volume.

2°. 100 volumes du même gaz agités avec le brome ont perdu
14 volumes.
100 volumes agités avec l'acide sulfurique concentré ont perdu immédiatement
14 volumes.

3°. 86 volumes du gaz non absorbable par le brome, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
85 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
25 volumes, et l'azote à
1 volume.

4°. 86 volumes du gaz non absorbable par l'acide sulfurique, brûlé dans l'eudiomètre, ont fourni
85 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
253 volumes, et l'azote à
1 volume.

D'après ces résultats :

85 volumes du gaz combustible non absorbable par le brome ou par l'acide sulfurique sont formés par du gaz des marais sensiblement pur, et
14 volumes de gaz absorbable par le brome fournissent 130,5 — 85 =
45,5 volumes d'acide carbonique, la diminution finale correspondante étant égale à 327 — 254 =
73 volumes.

Or

14 volumes de propylène fournissent
42 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant de
77 volumes.

On voit que le mélange des carbures d'hydrogène absorbables par le brome et formés dans la distillation de l'acétate de soude se rapproche beaucoup de la composition du propylène. Du reste, la proportion de ces carbures varie extrêmement aux diverses époques de la distillation et suivant ses conditions. Quant au gaz privé de ces carbures par le brome ou par l'acide sulfurique concentré, il présente d'ordinaire la composition du gaz des marais.

4. En raison de la composition des carbures absorbables par le brome, on a cru pouvoir employer le gaz des acétates à la régénération de l'alcool propylique et de ses éthers, c'est-à-dire de composés propres à fournir une nouvelle vérification tout à fait caractéristique.

A cet effet, 20 litres du gaz des acétates recueilli sur l'eau ont été agités d'abord avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, de façon à les priver des vapeurs empyreumatiques; puis on a agité le gaz, litre par litre, pendant quelques minutes avec de l'acide sulfurique concentré. Cet acide, après l'opération, présente l'odeur spéciale qui caractérise son action sur le propylène; étendu d'eau avec précaution, saturé de carbonate de chaux, puis évaporé, il a fourni un sel calcaire très-hygrométrique jouissant des propriétés du propylsulfate de chaux. Ce sel a été mélangé avec du benzoate de potasse et distillé au bain d'huile; il a fourni, entre 220 et 240 degrés seulement, un éther benzoïque dont l'odeur, le degré de volatilité et les propriétés se confondent avec celles de l'éther propylbenzoïque.

5. A cette même formation du propylène dans la distillation de l'acétate de soude, on peut rattacher diverses expériences exécutées sur les liquides pyrogénés de l'acétate

de soude. En effet, ces liquides ont été soumis à plusieurs épreuves destinées plus particulièrement à rechercher la production de l'esprit-de-bois, de l'éther méthylique ou de quelque éther du même alcool. On n'a pu constater aucun phénomène qui permît de soupçonner une telle production; mais l'un des essais a conduit à un résultat digne de quelque intérêt : la formation d'un carbure gazeux qui paraît identique avec le propylène, produit dans la réaction de l'acide sulfurique sur l'acétone. Voici comment on a été conduit à essayer cette réaction. On sait que l'esprit-de-bois et ses éthers, chauffés avec l'acide sulfurique concentré, dégagent de l'éther méthylique, gaz neutre, combustible, très-soluble dans l'eau, etc., qu'il est facile d'isoler et de caractériser. En cherchant à l'obtenir, on a chauffé avec l'acide sulfurique concentré les divers liquides pyrogénés de l'acétate de soude, soit à l'état brut, soit après les avoir séparés les uns des autres par la voie des distillations fractionnées. On a opéré sur l'acétone tout à fait pure; et séparément, sur les liquides solubles et insolubles dans l'eau et volatils vers 65 degrés, de 66 à 75 degrés, de 75 à 90 degrés, de 85 à 100 degrés, de 100 à 150 degrés, de 150 à 200 degrés. Les quatre derniers n'ont fourni aucun gaz combustible particulier autre que l'oxyde de carbone; les premiers ont fourni quelques bulles d'un gaz combustible spécial; sa proportion, toujours très-faible, est la plus grande possible quand on opère avec l'acétone pure et avec les liquides de volatilité voisine. On peut le produire aisément avec l'acétone du commerce, mais on a préféré opérer avec l'acétone préparée au moyen de l'acétate de soude, ramenée à un point d'ébullition fixe et purifiée aussi complétement que possible, afin de rattacher la formation du gaz combustible à un composé défini.

On opère de la manière suivante : Dans un ballon de 200 centimètres cubes on introduit 40 à 50 grammes d'acide sulfurique concentré, et on y ajoute 15 à 20 grammes d'acétone par petites portions, en évitant toute élévation notable

de température. Cela fait, on adapte au ballon un bouchon percé de deux trous : l'un de ces trous sert à fixer un tube à dégagement destiné à conduire les gaz sur la cuve à mercure; dans l'autre trou s'adapte un tube qui amène un courant d'acide carbonique. On déplace par ce gaz l'air contenu dans le ballon, puis on détache le générateur d'acide carbonique et on bouche le tube qui amenait ce gaz. On chauffe le ballon avec précaution et on enlève le feu dès que la réaction commence. Cette réaction est extrêmement vive, toute la masse se boursoufle et se carbonise en dégageant un mélange d'acide sulfureux, d'acide carbonique probablement, et d'une petite quantité d'un gaz combustible. On recueille le tout sur la cuve à mercure; on continue la réaction à l'aide de la chaleur, sans pourtant la prolonger trop longtemps, circonstance qui ne déterminerait plus que la formation de l'oxyde de carbone.

Dans l'éprouvette qui contient les gaz, on ajoute de la potasse solide et quelques gouttes d'eau; presque tout le gaz se trouve aussitôt absorbé, mais il reste une petite quantité d'un gaz hydrocarboné combustible, lequel n'est pas sensiblement soluble dans l'eau.

On citera seulement les résultats de l'analyse de deux échantillons; ces analyses ont été exécutées sur des volumes de gaz très-petits; c'est en raison de cette circonstance que l'on ne présente pas la formation du propylène dans ces conditions comme absolument démontrée.

1°. Gaz combustible obtenu avec l'acétone pure.

15,0 volumes brûlés dans l'eudiomètre ont fourni
37,1 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
71,3 volumes.

15,0 volumes du gaz primitif, traités par le brome, ont perdu 2,4 volumes; par l'acide sulfurique, 2,2 volumes immédiatement.

12,6 volumes du gaz non absorbable par le brome, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
29,6 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
57,3 volumes.

D'où l'on déduit la composition du gaz absorbable par le brome:

2,4 volumes ont fourni 37,1 — 29,6 =
7,5 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à 71,3 — 57,3 =
14,0 volumes,

c'est-à-dire

1 volume fournit
3,1 d'acide carbonique, la diminution finale étant de
5,8 volumes.

D'après ces nombres, le gaz absorbable par le brome et par l'acide sulfurique peut être regardé, dans les limites d'erreur de cette expérience, comme du propylène, car

1 volume de propylène, C^6H^6, produit
3 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
5,5 volumes.

Les 12,6 volumes de gaz non absorbable par le brome peuvent être représentés par un mélange de

8,5 volumes d'hydrure de propyle, C^6H^8, et de
4,1 volumes d'oxyde de carbone, CO.

Car soit x l'hydrure de propyle et y l'oxyde de carbone,

$$x + y = 12,6,$$
$$3x + y = 29,6,$$
$$6x + 1\tfrac{1}{2}y = 57,3.$$

Les valeurs

$$x = 8,5,$$
$$y = 4,1,$$

satisfont sensiblement, car elles indiquent pour le volume de CO^2, 29,6, et pour la diminution finale, 57,1.

En résumé, les 15,0 volumes de gaz analysés peuvent être représentés par

Propylène...............	2,4
Hydrure de propyle.......	8,5
Oxyde de carbone.........	4,1

2°. Gaz combustible obtenu avec les produits volatils entre 65 et 75 degrés.

15,0 volumes ont fourni
46,6 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
84,6 volumes.
15,0 volumes, traités par le brome, ont perdu
10,5 volumes.
4,5 volumes du gaz non absorbé par le brome ont fourni
13,1 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
25,7 volumes.

D'après ces nombres, le gaz absorbable par le brome fournit les résultats suivants :

10,5 volumes produisent 46,6 — 13,1 =
33,5 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à 84,6 — 25,7 =
58,9 volumes,

c'est-à-dire

1 volume produit
3,2 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
5,6 volumes.

Or

1 volume de propylène, C^6H^6, produit
3 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant de
5,5 volumes.

Les 4,5 volumes de gaz non absorbables par le brome peuvent être regardés comme un mélange de

4,3 volumes d'hydrure de propyle et de
0,2 volume d'oxyde de carbone,

car ces nombres indiquent

13,1 volumes d'acide carbonique et
26,1 volumes de diminution finale.

Il est possible que ce gaz soit formé par de l'hydrure de propyle pur, car les nombres trouvés ne s'écartent guère de sa composition.

En résumé, les 15,0 volumes du gaz analysé peuvent se représenter par

Propylène..............	10,5
Hydrure de propyle......	4,3
Oxyde de carbone........	0,2

La formation du propylène et de l'hydrure de propyle, dans les conditions qui viennent d'être décrites, est un phénomène tout à fait imprévu.

Ces gaz résultent-ils de l'action directe de l'acide sulfurique sur l'acétone, ou bien sur quelques traces d'alcool propylique mélangées avec de l'acétone? L'alcool propylique et ses éthers sont jusqu'à présent les seuls composés qui, sous l'influence de l'acide sulfurique, puissent dégager du propylène et de l'hydrure de propyle.

La formation de cet alcool dans la distillation des acétates serait très-digne d'intérêt; malheureusement la proportion du gaz combustible s'élève tout au plus à quelques millièmes du poids de l'acétone, circonstance qui rend très-difficile la détermination précise de son origine réelle. Dans tous les cas, le gaz dérive de quelqu'un des produits pyrogénés de l'acétate de soude.

Butylène, C^8H^8.

Le bromure de butylène formé au moyen des gaz de la distillation des acétates est volatil vers 160 degrés.

Décomposé à 275 degrés par l'eau, le cuivre et l'iodure de potassium, il régénère du butylène, comme le prouvent les analyses suivantes :

100 volumes du gaz régénéré au moyen du bromure de butylène, et privé d'acide carbonique par la potasse, ont été brûlés dans l'eudiomètre. Ils ont fourni
224 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
454 volumes, et l'azote à
6 volumes.

100 volumes du même gaz, traités par le brome, ont perdu 45 volumes.

100 volumes du même gaz, traités par l'acide sulfurique concentré, ont perdu presque immédiatement 44 volumes.

Le gaz non absorbé par l'acide sulfurique renferme une portion très-soluble dans l'alcool.

56 volumes du gaz non absorbé par l'acide sulfurique ont fourni
49 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
147 volumes, et l'azote à
6 volumes.

L'ensemble de ces résultats peut se représenter de la manière suivante :

Butylène, C^8H^8..........	44
Hydrure de butyle, C^8H^{10}...	12
Hydrogène..............	38
Azote.............	6
	100

En effet, soit

$$x = \text{butylène},$$
$$y = \text{hydrure de butyle},$$
$$z = \text{hydrogène}.$$

D'après les trois premières données eudiométriques,

$$x + y + z = 100 - 6\,(\text{azote}) = 94,$$
$$4x + 4y = 224,$$
$$7x + 7\tfrac{1}{2}y + 1\tfrac{1}{2}z = 454,$$

d'où

$$x = 46, \text{ butylène},$$
$$y = 10, \text{ hydrure de butyle},$$
$$z = 38, \text{ hydrogène}.$$

D'après les trois dernières,

$$y + z = 56 - 6\,(\text{azote}) = 50,$$
$$4y = 49,$$
$$7\tfrac{1}{2}y + 1\tfrac{1}{2}z = 147,$$
$$y = 12, \quad z = 38,$$

dans les limites d'erreur de l'expérience.

Ainsi, d'après l'action de l'acide sulfurique, le volume du butylène est égal à 44; d'après celle du brome, à 45; d'après les données eudiométriques seulement, à 46, résultats suffisamment concordants.

La composition du gaz absorbable par l'acide sulfurique peut d'ailleurs se déduire directement, car

44 volumes de ce gaz ont fourni dans l'eudiomètre 224 − 49 =
175 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à 454 − 147 =
307 volumes.

Or

44 volumes de butylène, $C^8 H^8$, doivent fournir
176 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
308 volumes.

Ce gaz est donc du butylène.

Amylène, $C^{10}H^{10}$.

Le bromure d'amylène, formé au moyen des gaz de la distillation des acétates, bout entre 175 et 180 degrés, non sans donner quelques signes de décomposition. Il est peu abondant.

Ce corps a donné à l'analyse

$$Br = 70,2.$$

La formule

$$C^{10}H^{10}Br^2$$

exige

$$Br = 69,6.$$

On a régénéré l'amylène en chauffant ce bromure à 275 degrés avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium. On a ainsi obtenu un liquide très-volatil dont l'odeur et les propriétés s'accordent avec celles de l'amylène. Comme ce liquide était trop peu abondant pour être isolé et analysé par les méthodes ordinaires, on a préféré l'analyser sous forme gazeuse, conformément à un artifice employé par Gay-Lussac et par Faraday dans des cas analogues.

Voici comment on opère :

On ouvre sur le mercure les tubes qui ont servi à régénérer l'amylène de son bromure ; on rejette le gaz qu'ils renferment et on le remplace par du mercure ; puis on introduit dans ces tubes une certaine quantité d'air : l'amylène se vaporise en partie dans cet air.

On introduit le tout dans une éprouvette et on analyse le mélange gazeux par deux méthodes distinctes.

D'une part, on procède à l'analyse eudiométrique par l'oxygène ; d'autre part, on détermine le volume du carbure absorbable par le brome ou par l'acide sulfurique ; les résultats de cette dernière détermination servent de contrôle.

100 volumes du mélange gazeux, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
52 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
88 volumes, l'azote à
71 volumes, et par conséquent l'oxygène primitif à
19 volumes, puisque le mélange gazeux renferme l'azote et l'oxygène dans les proportions de l'air.

100 volumes du mélange gazeux, traités par le brome, ont perdu 10 volumes.

100 volumes du mélange gazeux, traités par l'acide sulfurique concentré, ont perdu 10 volumes.

Les résidus de ces absorptions ne sont pas combustibles.

D'après les analyses eudiométriques précédentes, le mélange gazeux renferme :

Air............	90
Amylène, $C^{10}H^{10}$..	10
	100

Car les

10 volumes du gaz combustible ont fourni
52 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
88 volumes.

Or

10 volumes de vapeur d'amylène, $C^{10}H^{10}$, doivent fournir
50 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant de
85 volumes.

Ces nombres s'accordent suffisamment pour établir la nature de l'amylène.

Il est probable qu'il se forme dans la distillation des acétates des carbures d'hydrogène analogues à l'amylène et plus condensés encore ; car le mélange brut des bromures renferme une proportion sensible de produits moins vola-

tils que le bromure d'amylène; mais ces produits ne peuvent guère être distillés à feu nu sans s'altérer, et leur proportion était trop faible pour permettre d'en poursuivre l'étude.

La formation du gaz oléfiant, du propylène, du butylène et de l'amylène aux dépens des éléments de l'acétate de soude, est établie par les expériences précédentes : en effet, ces carbures d'hydrogène ont été obtenus en nature à la suite d'une série de transformations définies.

On s'est demandé si ces carbures préexistent parmi les produits gazeux de la distillation de l'acétate de soude, ou bien si les bromures dont on peut les extraire sont formés par la réaction du brome sur les liquides pyrogénés qui se développent dans cette distillation. Pour résoudre cette question, on a mélangé avec le brome :

1°. Une portion du produit liquide brut formé dans la distillation de l'acétate de soude, en même temps que les bromures précédents;

2°. L'acétone pure extraite d'une autre portion de ce même produit;

3°. Les produits insolubles dans l'eau, volatils de 60 à 80 degrés, et séparément les produits insolubles volatils de 80 à 100, de 100 à 120, de 120 à 150, de 150 à 200 degrés;

4°. Enfin, les liquides aqueux séparés des substances précédentes, lesquels sont susceptibles de renfermer d'autres principes empyreumatiques.

La réaction du brome sur presque tous ces liquides est extrêmement vive. Quand elle est terminée, on laisse reposer les produits pendant une heure ou deux, puis on les traite par une lessive de soude étendue de son volume d'eau. La soude dissout l'excès de brome et détruit divers composés bromés qui avaient pris naissance aux dépens de l'acétone et des autres liquides.

Cette destruction accomplie, il reste seulement quelques

gouttelettes d'un composé bromé, neutre et liquide, lequel n'est point le bromure du gaz oléfiant ou d'un carbure analogue, mais le bromoforme. C'est ce qui résulte de l'examen du composé bromé obtenu au moyen de l'acétone, le plus abondant de tous, quoique sa proportion soit très-faible; il distille presque en totalité vers 150 degrés et renferme

$$Br = 95,1.$$

Le bromoforme bout à 152 degrés, et sa formule $C^2 HBr^3$ exige

$$Br = 94,9.$$

Ce bromoforme, chauffé à 275 degrés avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium, n'a régénéré ni gaz oléfiant, ni propylène, mais seulement du gaz des marais. Et il en a été de même des composés bromés obtenus au moyen des divers liquides précédents.

Du reste, cette production du bromoforme aux dépens de l'acétone a été déjà signalée par M. Dumas (1).

Il est possible qu'un peu de bromoforme, formé aux dépens des vapeurs d'acétone entraînées par les gaz des acétates, se trouve mélangé avec les bromures des carbures d'hydrogène produits simultanément; mais ce bromoforme est peu abondant, il est séparé en grande partie par les distillations fractionnées, et sa présence ne trouble pas les résultats relatifs aux carbures fondamentaux.

Quoi qu'il en soit, les essais précédents établissent que les bromures de gaz oléfiant, de propylène, de butylène et d'amylène, résultent de l'action directe du brome sur les gaz des acétates; ils autorisent à y admettre la préexistence de ces carbures d'hydrogène.

Leur proportion varie suivant les circonstances : dans

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LVI, page 120 (1834.)

les conditions les plus favorables, elle peut être telle, que le carbone contenu dans ces carbures s'élève au vingtième du carbone total contenu dans l'acétate de soude.

II. — *Action de la chaleur rouge sur l'alcool et sur l'acide acétique. Synthèse de la benzine et de la naphtaline.*

La synthèse de la naphtaline peut être obtenue par les procédés développés dans les parties précédentes. En effet, cette substance a été formée au moyen des éléments du sulfure de carbure et de l'hydrogène sulfuré; on l'a produite également au moyen de l'un des chlorures de carbone. La synthèse de la naphtaline entraîne d'ailleurs comme conséquence la synthèse de tous ses dérivés et notamment celle de la benzine et celle de l'acide phénique.

On croit utile de rappeler ici quelques expériences propres à établir par une autre voie la synthèse des mêmes composés : naphtaline, benzine, acide phénique. Ces expériences sont de nature à jeter un jour nouveau sur la décomposition des matières organiques par la chaleur et sur le caractère de généralité que présentent les produits de cette décomposition. Elles complètent à cet égard les résultats obtenus dans la distillation sèche des formiates et des acétates.

En effet, dans des expériences qui remontent à huit années (*Annales de Ch. et de Phys.*, 3e série, tome XXXIII, page 295), on a établi que l'alcool et l'acide acétique, soumis à l'influence d'une température rouge, fournissent une certaine proportion de benzine, $C^{12}H^{6}$, de naphtaline, $C^{20}H^{8}$, et d'acide phénique, $C^{12}H^{6}O^{2}$. Or l'acide acétique peut être formé au moyen de l'alcool, l'alcool au moyen du gaz oléfiant, et ce dernier au moyen des corps simples qui le constituent : il en est donc de même de la benzine, de la naphtaline et de l'acide phénique.

La formation de la benzine et celle de l'acide phénique

aux dépens de l'alcool et de l'acide acétique soumis à une température rouge, peuvent encore être établies par d'autres expériences.

Ainsi le bromoforme, qui résulte de l'action du brome sur l'alcool et sur l'acétone, dérivé de l'acide acétique, peut donner naissance à la benzine : il suffit de diriger la vapeur du bromoforme sur du fer métallique chauffé au rouge sombre pour produire cette transformation. Mais la proportion de benzine ainsi formée est peu considérable.

L'acide phénique ou un corps analogue se forme en petite quantité quand on chauffe au rouge de l'alcool absolu dans un tube scellé qui en contient un cinquième de son volume : cette décomposition exige une température voisine de celle du ramollissement du verre et l'emploi de tubes très-résistants et très-peu fusibles. Elle donne naissance à un volume de gaz très-considérable, ce qui rend dangereuse l'ouverture des tubes; il ne se forme aucune trace de charbon.

On peut également constater la présence d'une faible proportion d'acide phénique dans les liquides obtenus par la distillation de l'acétate de soude : il suffit d'ajouter à ces liquides leur volume d'eau, de décanter l'huile qui surnage, de l'agiter avec une solution alcaline concentrée, d'enlever ensuite avec une pipette cette solution alcaline et de la sursaturer par l'acide chlorhydrique. Si le volume des liquides employés a été convenablement ménagé, il se sépare finalement quelques gouttelettes qui possèdent les propriétés physiques et chimiques de l'acide phénique.

La formation de la benzine et de la naphtaline dans ces conditions paraît due aux circonstances suivantes : sous l'influence d'une température croissante, le carbone et l'hydrogène tendent à se désunir, et leur dissociation graduelle donne naissance à des composés de plus en plus stables et dans lesquels le carbone domine de plus en plus. En même

temps la molécule se complique et prend un équivalent de plus en plus élevé.

C'est ainsi que le carbure le plus facile à obtenir est le plus hydrogéné et possède l'équivalent le plus léger, c'est l'hydrogène protocarboné, C^2H^4. Si l'on essaye d'obtenir un carbure moins riche en hydrogène, l'hydrogène bicarboné, on obtient des gaz renfermant, sous le même volume, 2, 3, 4, etc., fois autant de carbone que le précédent : gaz oléfiant, C^4H^4; propylène, C^6H^6, etc. Veut-on pousser plus loin la déshydrogénation et obtenir, sous l'influence d'une température plus élevée, un hydrogène quadricarboné, (C^2H), on arrive à la benzine, $C^{12}H^6$, c'est-à-dire à un liquide dont la vapeur renferme, sous le même volume, 3 fois autant de carbone que le gaz oléfiant, 6 fois autant que le gaz des marais. Enfin, sous l'influence d'une déshydrogénation plus profonde, on obtient un carbure dont la vapeur renferme 5 fois autant de carbone que le gaz oléfiant, 10 fois autant que le gaz des marais, la naphtaline, $C^{20}H^8$. Et ce n'est point le dernier terme de ces complications.

On peut encore les envisager à un autre point de vue en les rapprochant des phénomènes décrits dans ce Mémoire. En effet, on a vu que la formation du gaz oléfiant, C^4H^4, dans la distillation des acétates, est simultanée avec la formation du propylène, C^6H^6, du butylène, C^8H^8, et des carbures du même ordre. Or, dans la plupart des produits pyrogénés, dans le goudron de houille par exemple, la benzine, $C^{12}H^6$, est accompagnée par toute une série de carbures d'hydrogène : le benzoène, $C^{14}H^8$, le xylène, $C^{16}H^{10}$, le cumène, $C^{18}H^{12}$, etc., lesquels présentent entre eux et vis-à-vis de la benzine les mêmes différences ($n\,C^2H^2$) que celles qui existent entre le gaz oléfiant et les carbures correspondants.

Tout porte à penser que la formation de la benzine, soit aux dépens de l'alcool et de l'acide acétique, soit aux dépens

de la houille et des corps analogues, est due aux mêmes causes générales et accompagnée par les mêmes produits. Mais cette hypothèse exige des vérifications nouvelles; elle élargirait le champ de la synthèse. En effet, l'acide phénique, la naphtaline, la benzine et les carbures analogues présentent vis-à-vis de l'acide benzoïque et des essences oxygénées, les mêmes relations générales qui relient le gaz des marais et le gaz oléfiant à l'acide acétique et aux alcools : car la naphtaline, la benzine, l'acide phénique, etc., sont les produits ultimes de la décomposition de l'acide benzoïque et des essences oxygénées, et sans doute c'est par le moyen de ces produits ultimes de l'analyse que la synthèse de cet ordre de composés pourra être réalisée.

Quoi qu'il en soit, les expériences précédentes établissent la transformation de l'alcool et de l'acide acétique en benzine et en naphtaline, et par conséquent la synthèse totale de ces deux carbures d'hydrogène.

III. — *Distillation des butyrates et de diverses autres substances en présence des alcalis.*

La formation du gaz des marais, du gaz oléfiant, du propylène, etc., dans la distillation sèche du formiate de baryte et de l'acétate de soude, n'est pas un phénomène spécial aux formiates et aux acétates. Un grand nombre d'autres matières organiques distillées en présence des alcalis donnent naissance aux mêmes résultats : l'alcali détermine une production de l'acide carbonique, et l'oxygène du composé se sépare sous cette forme, tandis que le carbone et l'hydrogène naissants demeurent combinés, et forment des carbures d'hydrogène.

Parmi ces carbures, les uns sont plus simples que la substance décomposée, comme on le sait depuis longtemps, et leur formation s'exprime par des phénomènes analytiques.

Les autres, au contraire, sont plus compliqués que la matière primitive, et peuvent non-seulement la régénérer, mais encore produire des substances d'un ordre plus élevé : leur formation est due à un phénomène de synthèse; elle résulte des expériences développées dans ce Mémoire.

Pour démontrer cette formation des carbures d'une manière plus complète, on va exposer les résultats obtenus dans la distillation des butyrates, dans celle du sucre et dans celle de l'acide oléique. Celles-ci sont essentiellement analytiques; la dernière fournit le meilleur procédé connu pour préparer les bromures du propylène et des carbures analogues. La première, au contraire, analogue aux deux autres quant à son résultat final, présente un caractère plus général; car elle donne naissance non-seulement à des carbures renfermant moins de carbone dans leur formule que l'acide butyrique, tels que le gaz oléfiant, C^4H^4, et le propylène, C^6H^6, mais aussi à des carbures qui renferment une quantité de carbone égale ou même supérieure à celle de l'acide butyrique, tels que le butylène, C^8H^8, et l'amylène, $C^{10}H^{10}$. Or l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, peut être formé soit par l'oxydation de l'alcool butylique, $C^8H^{10}O^2$, dérivé lui-même du butylène, C^8H^8, soit par la transformation de l'éther cyanhydrique de l'alcool propylique, $C^6H^8O^2$, formé lui-même avec le propylène, C^6H^6. De plus, le butylène, C^8H^8, et le propylène, C^6H^6, se produisent dans la distillation des acétates, et l'acide acétique peut être formé au moyen de l'alcool qui dérive du gaz oléfiant; on est donc conduit à admettre que l'acide butyrique, et par conséquent les carbures pyrogénés qu'il forme, peuvent être engendrés par synthèse totale au moyen des corps simples qui le constituent.

Or, ces carbures peuvent former à leur tour des alcools et des acides plus compliqués que l'acide butyrique.

On voit ici comment la synthèse, partant des corps simples, s'élève par degrés successifs à la formation de

combinaisons organiques d'un ordre toujours plus compliqué.

1. *Distillation des butyrates.*

On a soumis à la distillation sèche du butyrate de chaux et du butyrate de baryte purs, tantôt pris isolément, tantôt mélangés avec leur poids de fer métallique ou de chaux sodée. Les résultats obtenus sont les plus nets possible en présence de la chaux sodée, mais ce ne sont pas les plus favorables à la formation du butylène et de l'amylène, c'est-à-dire des carbures propres à la synthèse de composés plus compliqués que l'acide butyrique. Pour atteindre ce but, l'expérience prouve qu'il est préférable de distiller le butyrate de baryte isolément, sans l'intervention d'aucune substance propre à simplifier sa décomposition en la dirigeant dans un sens déterminé : cette dernière circonstance paraît donc défavorable aux complications moléculaires.

Les appareils employés dans ces expériences sont analogues à ceux qui ont servi à la distillation des formiates et des acétates.

Ils se composent de :

1°. Une cornue de grès contenant un poids de butyrate de baryte variable de 500 grammes à 1 kilogramme;

2°. Deux flacons refroidis destinés à condenser les liquides;

3°. Un flacon contenant de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau;

4°. Une éprouvette ovoïde contenant du brome sous une couche d'eau;

5°. Un flacon laveur contenant de la soude;

6°. Un ballon rempli d'alcool absolu bouilli, lequel est destiné à dissoudre les carbures analogues au gaz des marais : on dispose ce ballon dès que l'air est déplacé par les gaz

pyrogénés, et quand l'alcool paraît saturé on enlève le ballon;

7°. La cuve à eau.

Quand la distillation est terminée, on examine séparément les bromures formés et l'alcool saturé des carbures non absorbables par le brome.

1°. *Carbures non absorbables par le brome et solubles dans l'alcool.*

On dégage ces carbures de leur dissolution alcoolique, soit au moyen de l'ébullition, soit en ajoutant à la liqueur deux à trois fois son volume d'eau bouillie, et on recueille les gaz.

On les agite avec un peu de brome, puis avec un peu de potasse, pour achever leur purification; et on procède à l'analyse.

100 volumes du gaz ainsi obtenu, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
148 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
370 volumes, et l'azote à
1 volume.

Ces résultats peuvent se représenter par un mélange de gaz des marais, C^2H^4, et d'hydrure d'éthyle, C^4H^6, à volume sensiblement égaux :

Gaz des marais............	50
Hydrure d'éthyle.........	49
Azote...................	1
	100

On pourrait admettre la présence de l'hydrure de propyle, C^6H^8; car ce gaz, mêlé avec son volume de gaz des marais, fournit les mêmes données eudiométriques que l'hydrure d'éthyle; l'emploi minutieux des dissolvants,

combiné avec la méthode des combustions successives dont on a déjà développé l'application, permettrait de décider le doute qui précède.

Quoi qu'il en soit, ces résultats démontrent la formation de carbures analogues au gaz des marais, mais dont l'équivalent est plus élevé dans la distillation sèche : cette démonstration n'avait pas encore été donnée.

2°. *Bromures d'hydrogènes carbonés.*

On enlève avec une lessive de soude l'excès de brome contenu dans l'éprouvette ovoïde, et on isole les bromures neutres correspondants aux carbures d'hydrogène ; le poids de ces bromures est très-notablement supérieur au poids réuni de tous les autres liquides pyrogénés du butyrate de baryte. On les distille et on obtient par une série systématique de distillations fractionnées :

1°. Une trace d'un bromure mêlé d'eau, volatil au-dessous de 130 degrés ;

2°. Du bromure de gaz oléfiant, C^4H^4, volatil à 130 degrés ;

3°. Du bromure de propylène, C^6H^6, volatil vers 145 degrés : ce produit est beaucoup plus abondant que tous les autres ;

4°. Du bromure de butylène, C^8H^8, volatil vers 160 degrés et un peu au-dessus ;

5°. Du bromure d'amylène, $C^{10}H^{10}$, volatil entre 175 et 180 degrés ;

6°. Un mélange de bromures non volatils qui paraissait répondre à des hydrogènes carbonés plus compliqués que l'amylène. Le poids de ce dernier mélange peut s'élever au quart ou au cinquième du poids total des bromures réunis.

On a régénéré les carbures d'hydrogène contenus dans les divers bromures volatils en les chauffant à 275 degrés avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium.

Le bromure mêlé d'eau, et volatil au-dessous de 130 de-

grés, n'est pas distinct du bromure de gaz oléfiant, car il renferme

$$Br = 85,4.$$

La formule

$$C^4 H^4 Br^2$$

exige

$$Br = 85,1.$$

De plus, il a régénéré du gaz oléfiant avec sa composition normale, C^4H^4.

Si ce bromure se volatilise au-dessous de 130 degrés, c'est en raison de la vapeur d'eau qui se forme simultanément.

Les bromures de gaz oléfiant et de propylène ont régénéré les carbures correspondants, dont il est inutile de donner ici l'analyse.

Le bromure de butylène a régénéré du butylène, C^8H^8; car

100 volumes du gaz combustible régénéré par ce bromure et privé d'acide carbonique par la potasse ont fourni

263 volumes d'acide carbonique; la diminution finale (gaz combustible et oxygène employé à le brûler) était égale à

522 volumes.

100 volumes du gaz primitif traités par l'acide sulfurique ont perdu

39 volumes.

Traités par le brome ils perdent de même

40 volumes.

Le résidu non absorbable par le brome, agité avec l'alcool absolu, diminue immédiatement de plus d'un tiers, ce qui indique l'existence en proportion notable d'un gaz très-soluble dans l'alcool (hydrure de butyle).

60 volumes du gaz combustible non absorbable par le brome, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
100 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
238 volumes.

L'ensemble de ces résultats peut se représenter par la composition suivante :

Butylène, C^8H^8...........	40
Hydrure de butyle, C^8H^{10}. .	25
Hydrogène.	35
	100

On peut calculer la composition du gaz primitif et celle du gaz non absorbable par le brome, à l'aide des seules données eudiométriques, par des procédés déjà exposés à plusieurs reprises. On peut également vérifier que la composition du gaz absorbable par le brome répond au butylène; car

40 volumes de ce gaz ont fourni 263 — 100 =
163 volumes d'acide carbonique, la diminution finale correspondant à 522 — 238 =
284 volumes.

Or

40 volumes de butylène, C^8H^8, fournissent
160 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant de
280 volumes.

La formation du butylène peut être contrôlée par une expérience d'un autre genre qui consiste à changer le bromure de butylène, $C^8H^8Br^2$, en butylène monobromé, C^8H^7Br, en le distillant avec une solution alcoolique de potasse.

On obtient ainsi un liquide neutre bromé, insoluble dans l'eau, volatil un peu au-dessous de 100 degrés et renfermant

$$Br = 59,5.$$

La formule

$$C^8 H^7 Br$$

exige

$$Br = 59,3.$$

Le bromure d'amylène préparé au moyen du butyrate de baryte, et séparé par la voie des distillations fractionnées, renferme

$$Br = 69,1.$$

La formule

$$C^{10} H^{10} Br^2$$

exige

$$Br = 69,6.$$

Distillé avec une solution alcoolique de potasse, il fournit un produit volatil un peu au-dessous de 120 degrés, lequel renferme

$$Br = 54,3.$$

La formule de l'amylène monobromé,

$$C^{10} H^9 Br,$$

exige

$$Br = 53,7.$$

Enfin ce bromure régénère de l'amylène.

On a analysé la vapeur de ce carbure mélangée d'air, par les procédés eudiométriques, conformément à l'artifice signalé p. 183.

100 volumes, brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
57,5 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant de
100 volumes; l'azote était égal à
70 volumes, et par conséquent l'oxygène égal à
18,5 volumes.

D'où l'on déduit que 100 volumes du gaz primitif sont formés de 88,5 volumes d'air et de 11,5 volumes d'une vapeur combustible. D'ailleurs 100 volumes traités par le brome ont perdu 11 volumes.

Dans la combustion précédente,

11,5 volumes de vapeur combustible ont fourni
57,5 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
100 volumes,

c'est-à-dire que

1 volume fournit
5 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
8,7 volumes.

Or

1 volume de vapeur d'amylène, $C^{10}H^{10}$, fournira
5 volumes d'acide carbonique, la diminution finale étant égale à
8,5 volumes

On voit que la composition du carbure régénéré s'accorde avec celle de l'amylène.

Quant aux bromures moins volatils que le bromure d'amylène, leur décomposition par la chaleur ne permet pas de les isoler les uns des autres et de les purifier directement. Toutefois on peut poursuivre leur étude en les transformant en composés plus volatils qui correspondent à chacun d'eux, c'est-à-dire en composés monobromés analogues au butylène monobromé et à l'amylène monobromé dont l'analyse a été donnée ci-dessus.

Le point d'ébullition de ces composés monobromés est situé 60 à 80 degrés plus bas que le point d'ébullition des bromures primitifs, circonstance qui permet de les séparer, sans les décomposer, par la voie des distillations. On les forme en mélangeant les bromures moins volatils que celui d'amylène avec l'alcool absolu, puis avec la potasse. On distille lentement, on cohobe les premiers produits, on précipite par l'eau le produit distillé et on le soumet à de nou-

velles distillations fractionnées. On a pu préparer ainsi, à l'aide des bromures peu volatils, de l'amylène monobromé, et des dérivés monobromés correspondants à des carbures plus condensés que l'amylène, comme l'indique leur point d'ébullition plus élevé et leur moindre richesse en brome. Malheureusement ces derniers produits étaient trop peu abondants pour se prêter à une étude détaillée : on se borne à en signaler ici l'existence.

On a encore essayé de désoxyder l'acide butyrique par divers procédés, autres que l'emploi des alcalis : les seuls qui aient fourni quelques résultats ont été obtenus en faisant passer cet acide sur du fer chauffé au rouge sombre, ce qui fournit principalement du gaz oléfiant et du propylène, et en traitant par l'hydrogène naissant un dérivé bromuré de l'acide butyrique. Ce dernier dérivé s'obtient en chauffant à 100 degrés pendant 200 heures dans des ballons épais et scellés un mélange de 1 partie d'acide butyrique et de 15 parties de perbromure de phosphore. Puis on distille les produits. Entre 185 et 190 degrés passe un liquide particulier dont la composition se rapproche de celle d'un tribromure butyrique, $C^8H^7Br^3$, dérivé de l'acide butyrique, $C^8H^7O^3, HO$, par substitution du brome à l'oxygène. On a essayé de remplacer le brome de ce composé par l'hydrogène en faisant intervenir le dernier gaz à l'état naissant, suivant un artifice analogue à celui qui permet de régénérer le gaz oléfiant de son bromure. Comme le tribromure butyrique est décomposable par l'eau avec régénération d'acide butyrique, on a tiré l'hydrogène d'un liquide hydrogéné autre que l'eau, à savoir le polysulfure d'hydrogène. Bref, on a fait réagir à 275 degrés, dans des tubes scellés, le composé bromé sur du polysulfure d'hydrogène et sur du cuivre employés simultanément. La composition des gaz régénérés peut se représenter par un mélange d'hydrogène avec quelques centièmes d'hydrure de butyle, C^8H^{10}.

2. *Distillation de l'acide oléique.*

La formation des carbures d'hydrogène dans la distillation des substances organiques, en présence des alcalis, résulte de causes très-générales et pour ainsi dire indépendantes de la nature de la substance décomposée. Aussi cette formation peut-elle s'observer dans les circonstances les plus multipliées et aux dépens des corps les plus divers.

On rentre ici dans des phénomènes bien connus des chimistes, mais dont le caractère avait été regardé jusqu'ici comme purement analytique et propre à former des carbures plus simples que la substance décomposée. Aux résultats de ce genre déjà observés par un grand nombre de savants, on va en ajouter quelques autres plus particulièrement destinés à fournir un moyen facile et sûr pour préparer en grande quantité les bromures de propylène, de butylène, d'amylène et les carbures d'hydrogène liquides analogues, dont l'équivalent est plus élevé.

Parmi les divers procédés de préparation relatifs à ces carbures, le plus simple et le plus expéditif paraît être le suivant :

On mélange 1 kilogramme d'acide oléique du commerce avec 300 grammes de chaux éteinte, puis l'oléate formé, avec 300 grammes de chaux sodée ; à défaut d'acide oléique, on peut employer le savon calcaire brut obtenu avec l'huile ordinaire. On introduit le tout dans une cornue de grès de 2 litres. A la cornue, on adapte : 1° une série de deux ou trois flacons de 1 litre soigneusement refroidis ; 2° un flacon de 1 litre, contenant de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau ; 3° deux éprouvettes ovoïdes contenant, l'une 750 grammes de brome et 100 grammes d'eau, l'autre 250 grammes de brome et 100 grammes d'eau ; il est bon d'entourer d'eau froide la première éprouvette ; 4° un flacon de 1 litre contenant une lessive de soude étendue de son volume d'eau.

On chauffe la cornue à feu nu avec précaution ; bientôt les liquides et les gaz commencent à se dégager. Au bout de deux heures environ, l'opération est terminée. On met à part les liquides condensés dans les premiers flacons et les bromures recueillis dans les éprouvettes ovoïdes : le brome contenu dans la première est complétement décoloré et transformé en bromures. On mélange le contenu des deux éprouvettes, et on l'agite avec une lessive de soude étendue de deux volumes d'eau. L'excès de brome et d'acide bromhydrique est transformé ou détruit par la soude, ainsi que divers composés bromés distincts des bromures d'hydrogènes carbonés ; les bromures mêmes se décolorent complétement ou à peu près. On les agite avec de l'eau à plusieurs reprises, et on les met à part.

On répète encore deux fois la distillation de l'oléate de chaux, et on obtient définitivement avec 3 kilogrammes d'acide oléique et 3 kilogrammes de brome, près de 2 kilogrammes de composés liquides condensés dans les premiers flacons et plus de 1200 grammes de bromures d'hydrogènes carbonés.

Ces 1200 grammes, soumis à une série systématique de distillations fractionnées, ont fourni à l'état de pureté :

600 grammes de bromure de propylène ;
100 grammes environ de bromure de gaz oléfiant ;
100 grammes de bromure de butylène ;
50 grammes de bromure d'amylène.

Et 200 à 300 grammes de bromures non volatils sans décomposition, correspondants à des carbures d'un équivalent plus élevé.

Voici comment on dirige ces distillations, de façon à ne rejeter d'abord aucun produit, tout en commençant les séparations :

On distille le mélange des bromures contenus dans une

cornue tubulée munie d'un thermomètre, et on recueille séparément :

1°. Les produits volatils au-dessous de 135 degrés;
2°. Les produits volatils entre 135 et 155 degrés;
3°. Les produits volatils entre 155 et 170 degrés;
4°. Les produits volatils entre 170 et 190 degrés.

Les premiers consistent principalement en eau et bromure de gaz oléfiant, les seconds en bromure de propylène, les troisièmes en bromure de butylène, les quatrièmes en bromure d'amylène; mais tous ces produits sont très-loin d'être purs : chacun d'eux renferme, à côté du bromure principal, tous les autres et surtout le bromure de propylène, mélangés en proportion notable.

On redistille d'abord le quatrième produit qui commence à bouillir, cette fois entre 140 et 150 degrés; on réunit au deuxième produit ce qui distille jusqu'à 150 degrés; au troisième ce qui distille de 155 degrés à 170, et sans pousser plus loin on met la cornue en réserve : elle contient du bromure d'amylène impur.

On redistille alors le troisième produit primitif, qui commence à bouillir à 135 degrés. On réunit au premier produit primitif ce qui passe de 135 à 140 degrés, au deuxième produit ce qui passe de 140 à 155 degrés; on met à part ce qui distille de 155 à 170 degrés : c'est du bromure de butylène impur, et le résidu de la cornue est réuni au bromure d'amylène impur.

On redistille de même le premier produit primitif; il passe d'abord un peu d'eau et du bromure de gaz oléfiant jusqu'à 135 degrés : on le met à part. On réunit au deuxième produit primitif ce qui passe de 135 à 155 degrés; au bromure de butylène impur, ce qui passe de 155 à 170 degrés; au bromure d'amylène impur le résidu de la cornue.

Enfin on termine cette série de distillations par le second produit primitif, le plus abondant de tous; on le redistille, on réunit au bromure de gaz oléfiant ce qui passe au-dessous

de 140 degrés ; on met à part ce qui passe de 140 à 155 degrés : c'est du bromure de propylène impur ; on réunit ce qui passe de 155 à 170 au bromure de butylène impur, et ce qui reste dans la cornue au bromure d'amylène impur.

La méthode précédente permet d'opérer une première séparation approximative des divers bromures sans rejeter aucun produit, circonstance extrêmement avantageuse. Il serait facile de justifier cette méthode par les principes relatifs à la distillation d'un mélange de deux liquides.

Reste à compléter la purification.

On redistille le bromure de propylène impur, et on recueille seulement ce qui passe de 145 à 150 degrés : c'est du bromure de propylène presque pur. C'est à ce produit que se rapporte le poids indiqué ci-dessus. Une nouvelle distillation vers 148 degrés le fournit tout à fait pur.

On redistille le bromure de butylène impur, et on recueille seulement ce qui passe de 160 à 165 degrés.

On redistille le bromure d'amylène impur, et on recueille seulement ce qui passe vers 180 degrés.

Quant au bromure de gaz oléfiant, on peut le purifier en recueillant seulement ce qui passe vers 130 degrés ; mais la préparation de ce corps dans les conditions précédentes ne serait ni la plus facile ni la plus économique.

Au contraire, la préparation des bromures de propylène, de butylène et d'amylène, du premier surtout, au moyen de l'acide oléique, fournit des résultats plus avantageux que toute autre méthode, et notamment que la distillation des acides gras solides en présence des alcalis, ou la décomposition au rouge de l'alcool amylique.

3. *Distillation du sucre.*

La formation des mêmes carbures dans la distillation du sucre, en présence des alcalis, présente un intérêt tout particulier : en effet, le sucre s'éloigne extrêmement, par ses propriétés et par sa composition, des acides gras et des di-

vers corps employés dans les expériences précédentes ; c'est un des produits les plus essentiels et les plus complexes de l'organisation végétale, et cependant sa composition centésimale peut se représenter par du carbone uni aux éléments de l'eau, de même que celle de l'acide acétique. Il donne naissance à des carbures analogues, mais en proportion beaucoup moindre.

Il suffit de mélanger 1 kilogramme de sucre ou de glucose desséché avec son poids de chaux sodée, et de distiller le tout dans une cornue suivie d'appareils analogues à ceux qui ont été déjà décrits. Si l'on emploie le glucose, l'opération est beaucoup plus pénible, en raison de la première réaction que l'alcali exerce sur cette substance. Quand l'opération est terminée, on trouve quelques grammes de bromures d'hydrogènes carbonés. En accumulant les produits de plusieurs opérations, on a pu séparer par distillation les bromures de gaz oléfiant, $C^4 H^4$, de propylène, $C^6 H^6$, et de butylène, $C^8 H^8$. On a régénéré isolément les carbures contenus dans ces bromures, et on en a établi l'existence par les mêmes méthodes d'analyse qui ont déjà été développées. On a recherché, dans les liquides pyrogénés obtenus durant ces mêmes expériences, la présence de l'alcool et de l'éther allyliques, mais inutilement.

La production du gaz oléfiant dans la distillation du sucre donne lieu à une remarque assez piquante; chacun sait que le sucre n'a pu être changé jusqu'ici en alcool que par la fermentation : or, le gaz oléfiant peut être aisément changé en alcool, c'est-à-dire que cet alcool peut maintenant être formé au moyen du sucre, sans recourir à la fermentation.

Résumé.

Jusqu'ici les carbures d'hydrogène ont toujours été formés par la destruction de combinaisons organiques préexistantes. Par le fait de cette destruction, opérée en général

sous l'influence de la chaleur, les éléments de la combinaison se partagent en deux portions inégales; une portion de son carbone et de son hydrogène se brûlent complétement aux dépens de son oxygène, tandis que l'autre portion des éléments se sépare sous forme de principes plus combustibles que ne l'était la matière primitive. Ces principes sont généralement plus simples, non-seulement dans la composition, mais encore dans le nombre d'équivalents de carbone que la formule renferme. Mais ce procédé est purement analytique; il ne permet pas de franchir le premier pas de la synthèse et de former de toutes pièces des carbures d'hydrogène, car il présuppose l'existence des combinaisons du carbone avec l'hydrogène; or c'est là précisément ce qu'il s'agit de réaliser.

C'est ce qu'il est facile d'établir, en rappelant par quels procédés les chimistes préparent aujourd'hui les carbures d'hydrogène.

Ainsi le gaz des marais, $C^2 H^4$, a été d'abord extrait des produits de la décomposition spontanée des débris végétaux, puis formé en décomposant par la chaleur les substances organiques et plus particulièrement les acétates.

Le gaz oléfiant, $C^4 H^4$, formé dans la distillation sèche d'un grand nombre de matières organiques, se prépare en général avec l'alcool ordinaire, produit de la fermentation du sucre.

Quant au propylène, $C^6 H^6$, au butylène, $C^8 H^8$, à l'amylène, $C^{10} H^{10}$, et aux carbures analogues, ils se préparent soit au moyen des alcools correspondants, soit par la distillation sèche d'un grand nombre de sels, tous plus compliqués que les carbures résultants. Tous ces carbures se rattachent à une même série, qui part du gaz oléfiant; tous renferment le carbone et l'hydrogène unis à équivalents égaux, mais de plus en plus condensés.

La naphtaline, $C^{20} H^8$, et la benzine, $C^{12} H^6$, n'appartiennent pas à cette série; mais, de même que les carbures

précédents, on les prépare seulement avec des composés organiques.

On voit que dans tous les cas la formation des carbures d'hydrogène résulte jusqu'ici d'un phénomène d'analyse, d'un partage en vertu duquel les éléments d'une substance organique complexe se groupent en composés plus simples.

Les recherches qui viennent d'être développées procèdent d'une manière tout opposée et réalisent la synthèse des carbures d'hydrogène et celle des alcools.

En effet, on vient d'exposer comment :

Le gaz des marais, C^2H^4, peut être formé dans la distillation du formiate de baryte, lequel a été produit avec de l'oxyde de carbone extrait du carbonate de baryte.

On peut également produire le gaz des marais au moyen du sulfure de carbone.

Le gaz oléfiant, C^4H^4, a été formé dans la distillation du formiate de baryte, produit lui-même avec de l'oxyde de carbone extrait du carbonate de baryte.

On a également obtenu le gaz oléfiant au moyen du sulfure de carbone.

Le propylène, C^6H^6, a été formé dans la distillation du formiate de baryte, produit lui-même avec de l'oxyde de carbone extrait du carbonate de baryte.

Le butylène, C^8H^8, et l'amylène, $C^{10}H^{10}$, ont été formés dans la distillation de l'acétate de soude, lequel dérive de l'alcool que l'on peut former au moyen du gaz oléfiant préparé par les procédés qui précèdent.

La naphtaline, $C^{20}H^8$, a été formée au moyen du sulfure de carbone, au moyen de l'alcool et au moyen de l'acide acétique.

La benzine, $C^{12}H^6$, a été formée au moyen de l'alcool et au moyen de l'acide acétique, lesquels peuvent être produits avec le gaz oléfiant.

Le point de départ de la synthèse des composés organiques est donc assuré, et il ne reste plus qu'à remonter des carbures d'hydrogène aux composés oxygénés, c'est-à-dire à renverser les conditions ordinaires de la production de ces mêmes carbures.

C'est ce que j'ai réalisé en transformant les carbures d'hydrogène dans les alcools correspondants.

Jusqu'ici les divers alcools avaient été produits par des voies diverses, au moyen de composés plus compliqués qu'ils ne l'étaient eux-mêmes et sans être rattachés à ces composés par quelque relation générale et régulière.

Ainsi l'alcool méthylique ou esprit-de-bois, $C^2H^4O^2$, avait été rencontré parmi les nombreux produits de la distillation du bois, c'est-à-dire d'un ensemble de substances végétales organisées.

L'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$, est un produit normal et régulier de la fermentation du sucre ; sa seule origine était donc tirée d'un principe immédiat extrait du règne végétal et que l'on ne sait pas former.

Les alcools amyliques, $C^{10}H^{12}O^2$, butylique, $C^8H^{10}O^2$, propylique, $C^6H^8O^2$, étaient les produits accessoires, sinon accidentels, de la fermentation.

L'alcool caprylique, $C^{16}H^{18}O^2$, se formait dans la distillation de l'huile de ricin en présence des alcalis.

Les alcools éthalique, $C^{32}H^{34}O^2$, cérylique, et mélissique avaient été formés au moyen du blanc de baleine et de certaines cires, lesquels résultent de la combinaison des acides gras avec ces alcools.

A ces procédés si divers et tous analytiques, j'ai substitué un ensemble de méthodes directes et régulières qui permettent de former les alcools au moyen des carbures d'hydrogène.

Ainsi j'ai formé l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$, avec le gaz des marais, C^2H^4, en remplaçant un équivalent d'hy-

drogène par du chlore, C^2H^3Cl, et décomposant par la potasse l'éther méthylchlorhydrique formé.

Les alcools ordinaire, $C^4H^6O^2$, et propylique, $C^6H^8O^2$, ont été formés en combinant le gaz oléfiant, C^4H^4, et le propylène, C^6H^6, avec l'acide sulfurique, puis en décomposant par l'eau cette combinaison : les éléments de l'eau demeurent unis au carbure d'hydrogène.

Enfin les alcools propylique, $C^6H^8O^2$, amylique, $C^{10}H^{12}O^2$, caprylique, $C^{16}H^{18}O^2$, éthalique, $C^{32}H^{34}O^2$, et probablement tous les autres, peuvent être obtenus au moyen de leurs éthers chlorhydrique, iodhydrique ou bromhydrique, C^6H^7Br, $C^{10}H^{11}Br$, $C^{16}H^{17}Br$, $C^{32}H^{33}Br$, lesquels résultent de l'union directe de l'hydracide avec les carbures d'hydrogène correspondants, le propylène, C^6H^6, l'amylène, $C^{10}H^{10}$, le caprylène, $C^{16}H^{16}$, l'éthalène, $C^{32}H^{32}$, etc.

On peut donc réaliser la synthèse totale de tous les alcools dont les carbures d'hydrogène ont été produits au moyen des corps simples correspondants, c'est-à-dire des alcools méthylique, vinique, propylique, butylique, amylique, etc. Or ces alcools sont devenus, grâce aux travaux des chimistes modernes, le point de départ de la plupart des autres composés organiques.

Réaliser la synthèse totale des carbures d'hydrogène et des alcools, c'est donc réaliser la synthèse d'un nombre presque infini de combinaisons organiques, tant naturelles qu'artificielles, au moyen des corps simples qui les constituent.

EXPÉRIENCES SUR LA PILE;

Par MM. SCHLAGDENHAUFFEN et FREYSS.

Comparaison des intensités dans divers éléments de piles.

1. En amalgamant le zinc et l'un des côtés de la lame de cuivre dans un élément de Wollaston, et en faisant fonctionner cet élément de pile au moyen d'une eau faiblement acidulée par l'acide sulfurique, nous avons remarqué que l'hydrogène se dégage uniformément sur la partie du cuivre non amalgamée et que ce dégagement se maintient pendant plusieurs jours. Frappés de cette production constante de bulles de gaz, et par conséquent de la marche régulière de l'action chimique, nous avons interposé une boussole de tangentes sur le trajet du courant afin d'en déterminer l'intensité. Les déviations de l'aiguille aimantée au bout du quatrième jour ont été presque identiques à celles que nous avions observées deux heures après la mise en expérience.

Nous avons pensé qu'il y aurait de l'intérêt à examiner attentivement les écarts de l'aiguille pour en déduire les intensités et les comparer à celles qui correspondent à l'élément de Wollaston, dont le zinc seul est amalgamé ou bien dont aucun des deux métaux n'est recouvert de mercure. Nous avons comparé de même les intensités de ces piles à celles des éléments de Bunsen et de Daniell.

Ces expériences ont été faites au laboratoire de la Faculté des Sciences de Strasbourg, avec les instruments que M. Bertin a bien voulu mettre à notre disposition. Nous lui témoignons notre reconnaissance pour la confiance qu'il nous a accordée à cette occasion.

2. On sait que l'intensité d'un courant est, à peu de chose près, déterminée par la tangente de l'angle de déviation fourni par la boussole des tangentes quand le courant passe

par le cadre de l'instrument. M. Bravais a indiqué une formule de correction qui se compose de trois termes dans lesquels entrent la valeur de l'angle de déviation θ et la distance a des pôles de l'aiguille aimantée : en appliquant cette formule, l'intensité d'un courant, au lieu d'être approximativement $I = \tang \theta$, est donnée exactement par la relation

$$I = \operatorname{tang} \theta + \frac{15}{4} a^2 \operatorname{tang} \theta - \frac{15}{8} a^2 \sin^2 \theta.$$

En notant les déviations de dix en dix minutes, nous avons inscrit sous forme de tableau, sur une même ligne horizontale, en regard des instants d'observation : l'angle de déviation, la tangente donnée par les Tables avec la correction déduite de la formule de Bravais, enfin l'intensité. Nous n'indiquerons sur les tableaux suivants que les observations faites d'heure en heure.

Pour apercevoir plus facilement les variations des intensités dans les divers éléments de piles, nous avons représenté nos résultats graphiquement. A cet effet nous avons tracé deux axes rectangulaires. Les intervalles de temps égaux 1, 2, 3,..., représentant les heures, se trouvent sur l'axe des X. Nous avons porté sur l'axe des Y les valeurs désignant les intensités; ces valeurs, divisées par 100, sont inscrites dans la cinquième colonne verticale de nos tableaux. A chaque abscisse représentant le moment auquel une expérience a été faite, correspond une ordonnée qui désigne l'intensité du courant à cet instant; en y joignant les divers points situés dans l'angle XY, nous avons obtenu des courbes de forme assez régulière, tracées sur la *fig.* 1, *Pl. I.*

Nous nous proposons de citer successivement nos expériences sur les divers éléments de piles et d'y joindre les courbes qui résument les faits sous un seul coup d'œil.

I. — *Élément zinc et cuivre.*

Les métaux sont repliés sous forme cylindrique ; le cuivre se trouve à l'intérieur ; aucun des deux métaux n'est amalgamé ; ils plongent dans $0^{l},845$ d'une eau aiguisée au $\frac{1}{10}$ en volume par de l'acide sulfurique du commerce.

HEURES.	ANGLES DE DÉVIATIONS	TANG.	CORRECTION.	INTENSITÉS.
8h.30m	77,05	4348,8	141,8	4491
9.30	51,0	1234,9	25,6	1261
10.30	30,8	596,4	5,4	602
11.30	21,7	397,9	1,9	400
12.30	15,6	279,2	0,8	280
1.30	13,0	231,8	0,4	232

Les nombres de la cinquième colonne verticale nous font voir que l'intensité de l'élément de Wollaston est très-variable dans l'espace de cinq heures ; au bout de ce temps elle est vingt fois moins considérable environ qu'au commencement de l'expérience. La courbe des intensités se rapproche très-vite de l'axe des X comme le montre la *fig.* 1.

II. — *Élément zinc amalgamé et cuivre.*

Le zinc seul est amalgamé ; la charge et la nature du liquide sont les mêmes que précédemment.

HEURES.	ANGLES de déviation.	TANG.	CORRECTION.	INTENSITÉS.
PREMIER JOUR.				
h m				
2.20 soir.......	77,1	4366,2	142,5	4509
3.20...........	75,4	3839,1	123,3	3962
4.20...........	73,8	3442,1	109,1	3551
5.20...........	73,1	3291,4	103,5	3395
6.20...........	72,9	3260,7	102,0	3363
DEUXIÈME JOUR.				
7.20 matin.....	71,2	2937,5	90,4	3028
11.20...........	69,0	2605,1	77,9	2683
6.20 soir.......	67,7	2438,3	71,7	2440
TROISIÈME JOUR.				
8.20 matin.....	64,0	2050,3	56,9	2107
12.20...........	62,5	1921,0	51,9	1973
5.20 soir.......	56,75	1525,5	36,6	1562
QUATRIÈME JOUR.				
7.20 matin.....	53,3	1341,6	29,6	1371
11.20...........	45,3	1010,5	17,5	1028
6.20 soir.......	33,6	664,4	6,9	671

Ce tableau et la construction graphique de cet élément de pile, où le zinc seul est amalgamé, montrent qu'au commencement de l'expérience l'intensité est maximum, et qu'elle diminue successivement d'une manière plus rapide que dans le premier cas. Toutes choses égales d'ailleurs, on voit que l'amalgamation est une cause de la constance du courant. Nous avons eu lieu de remarquer que l'hydrogène ne se dégage pas sur la surface intérieure de cuivre, mais seulement sur celle qui est en regard du zinc.

III. — *Elément zinc et cuivre amalgamés.*

La partie du cylindre de cuivre placée en regard du zinc a été bien amalgamée, et pour empêcher le mercure de re-

couvrir la surface décapée du cuivre, nous avons enduit les bords de la lame au moyen d'un vernis. Une première expérience faite sans cette précaution a été perdue, parce qu'au bout de sept à huit heures à peine la face extérieure du cuivre a été blanchie par le mercure. L'hydrogène s'est dégagé regulièrement à la surface extérieure du cuivre, comme nous l'avons fait remarquer en commençant.

La charge a été la même que dans les deux premières expériences : le tableau suivant indique nos résultats.

HEURES.	ANGLES de déviations.	TANG.	CORRECTION.	INTENSITÉS.
PREMIER JOUR.				
h m 7.30 matin. . . .	55,4	1449,6	33,7	1483
8.30.	59,4	1690,9	43,0	1734
9.30.	59,0	1664,3	42,0	1706
10.30.	57,5	1569,7	38,4	1608
11.30.	56,4	1505,1	35,9	1541
1.30 soir.	54,8	1471,0	32,7	1454
2.30.	53,9	1373,1	30,8	1414
4.30.	51,1	1234,9	25,6	1261
8.30.	49,9	1189,6	24,0	1214
DEUXIÈME JOUR.				
7.30 matin.	46,7	1062,2	19,3	1081
12.30.	46,0	1035,5	18,4	1054
7.30 soir	43,85	960,6	15,8	976
TROISIÈME JOUR.				
7.10 matin.	41,25	880,1	13,2	893
12.10.	40,3	848,1	12,2	860
7.10 soir.	38,4	792,6	10,6	803
QUATRIÈME JOUR.				
7.20.	34,9	697,6	7,8	705
12.20.	34,1	677,1	7,3	684
8.20.	32,7	642,0	6,4	648

D'après les nombres indiqués dans la cinquième colonne

on remarque que les intensités de l'élément zinc et cuivre amalgamés présentent, au bout de la première heure, un maximum, et qu'ensuite elles diminuent très-lentement. La courbe correspondante aux intensités dans les intervalles de dix en dix minutes tend à devenir parallèle à l'axe des X au bout de la sixième heure.

L'élément que nous venons d'examiner ne diffère du précédent que par l'amalgamation de l'une des faces du cuivre. Il s'ensuit que si, dans cette condition, son intensité éprouve une diminution en valeur absolue, elle présente, d'un autre côté, une plus grande constance.

3. Nous nous sommes proposés de comparer l'intensité de ce nouvel élément de pile avec les intensités des piles à deux liquides qui, par leur nature même, doivent donner un courant plus constant. A cet effet, nous avons choisi les éléments de Bunsen et de Daniell.

IV. — *Élément de Bunsen.*

Le zinc plonge dans 250 centimètres cubes d'une eau acidulée au $\frac{1}{20}$ en volume par l'acide sulfurique ; le vase poreux où se trouve le charbon contient un mélange d'acide nitrique du commerce étendu de son volume d'eau.

HEURES.	ANGLES de déviation.	TANG.	CORRECTION.	INTENSITÉS.
7.35 matin.....	51,4	1252,7	26,3	1279
8.35...........	65,1	2154,3	60,9	2215
9.35...........	66,0	2246,0	64,4	2310
10.35...........	66,7	2322,0	67,3	2389
11.35...........	65,7	2214,8	63,2	2278
12.35...........	64,3	2077,8	58,2	2136
1.35 soir.......	62,3	1904,7	51,3	1956
4.35...........	47,8	1102,8	20,8	1123
6.35...........	33,2	654,4	6,7	659

V. — *Élément de Bunsen chargé à l'acide nitrique.*

L'élément est resté le même que dans l'expérience IV; l'acide nitrique dilué a été remplacé par l'acide du commerce sans addition d'eau.

HEURES.	ANGLES de déviation.	TANG.	CORRECTION.	INTENSITÉS.
h m 7 30 matin.....	58,5	1631,9	40,8	1673
8 30...........	71,4	2971,4	91,7	3063
9.30...........	72,7	3210,6	100,6	3311
10.30...........	72,8	3230,5	101,3	3332
11.30...........	72,2	3114,6	97,0	3212
12.30...........	71,7	3023,7	93,7	3117
2.30 soir......	70,0	2747,5	83,3	2831
5.30...........	65,0	2144,5	60,5	2205
7.30...........	60,2	1746,1	45,2	1791

La courbe des intensités de ces éléments de Bunsen présente un maximum dans chacun de ces deux cas, environ deux ou trois heures après le commencement de l'expérience; à partir de là, ces lignes se rapprochent rapidement de l'axe des X. En voulant déterminer chaque fois, le lendemain, l'intensité du courant au moyen de la boussole, nous avons toujours trouvé l'aiguille au zéro. On peut en conclure que, malgré l'absorption de l'hydrogène par l'acide nitrique, le courant est beaucoup moins constant dans l'élément de Bunsen que dans un élément de Wollaston, où le zinc et l'une des faces de cuivre sont amalgamées. L'intensité initiale est, il est vrai, beaucoup plus grande dans le premier cas; mais elle tombe très-rapidement en moins de dix-huit heures, à tel point qu'elle n'est plus mesurable par la boussole des tangentes.

VI. — *Élément de Daniell.*

Le zinc des éléments précédents nous sert encore dans cette expérience; il plonge à la même hauteur qu'antérieurement dans une eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ en volume. Le cylindre de cuivre plonge dans un diaphragme rempli de sulfate de cuivre en solution concentrée; une heure après la mise en expérience, la réduction de ce sel commence à marcher très-rapidement, et, au bout de deux heures, elle est achevée.

HEURES.	ANGLES de déviation	TANG.	CORRECTION.	INTENSITÉS.
PREMIER JOUR.				
h m 8.30 matin.	76,6	4197,6	136,2	4234
9.30.	80,0	5671,3	188,9	5860
10.30.	78,5	4915,2	162,4	5078
11.30.	75,25	3789,3	121,8	3708
12.30.	71,7	3023,7	93,7	3117
1.30 soir.	70,4	2808,3	85,5	2894
3.30.	69,15	2625,6	78,8	2704
SECOND JOUR.				
7.30 matin.	66,95	2350,1	68,3	2418

Dans cet élément de pile, l'intensité du courant devient maximum une heure environ après la mise en expérience, et diminue très-rapidement pendant les deux heures suivantes, puis elle se maintient à un état presque constant. Les nombres insérés dans la cinquième colonne de notre tableau font voir que l'intensité du courant est plus grande dans cet élément que dans celui de Wollaston où les deux métaux sont amalgamés; mais, d'un autre côté, la constance de ce dernier élément est plus grande que dans celui de Daniell.

Relation entre l'intensité du courant et la distance qui sépare les deux métaux dans les piles.

4. Dans la construction des éléments de piles à un liquide, les deux métaux, cuivre et zinc, sont quelquefois très-rapprochés comme dans la pile de Munch; d'autres fois, ils sont séparés de plus d'un centimètre de distance: la pile de Wollaston en est un exemple. Quant aux éléments à deux liquides, tel que celui de Daniell, où le cuivre plonge dans une dissolution de sulfate de cuivre et le zinc dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, la distance entre les deux métaux est aussi très-variable : on en trouve de pareils dont le cuivre, sous forme cylindrique, entoure extérieurement de très-près le vase poreux; dans d'autres, ce métal plonge dans le diaphragme en lames dont l'épaisseur varie de 1 à 3 millimètres.

Cette diversité dans le rapprochement des métaux nous a fait examiner s'il ne pourrait pas y avoir une relation entre l'intensité du courant et la distance qui sépare les deux métaux cuivre et zinc dans les éléments de Wollaston et de Daniell, et si, par exemple, il n'existerait pas entre les deux métaux un intervalle tel, que l'intensité du courant correspondant à cet intervalle fût maxima.

Voici la méthode que nous avons suivie pour résoudre cette question.

I. — *Élément zinc et cuivre amalgamés.*

Nous nous sommes servis de deux cylindres de zinc et de cuivre amalgamés, dont la hauteur commune était de $13^{c},85$. Le zinc avait une épaisseur de $2^{mm},1$ et un diamètre extérieur de $68^{mm},65$. La surface latérale du cuivre était beaucoup plus grande que celle du zinc.

Dans une première expérience, le cuivre a été adapté contre la face du zinc, de manière à ne laisser de chaque côté du diamètre qu'un espace de $0^{mm},825$. La lame de

cuivre a été déroulée de 1 centimètre dans la deuxième expérience, de façon que la différence totale entre les diamètres des deux métaux fût de $3^{mm},26$. Dans les expériences successives, nous avons chaque fois déroulé la surface latérale du cylindre cuivre de 1 centimètre, de sorte que le sixième intervalle a été de $9^{mm},62$. Pour empêcher le rapprochement des cylindres, nous les avons calés en haut et en bas au moyen de petits coins de bois.

Nous avons mis dans chacun de ces cas l'élément en contact avec la boussole des tangentes, et en faisant les lectures des déviations de dix en dix minutes, nous avons pu construire des Tables analogues aux précédentes. Les diverses courbes, *fig.* 2, rendent compte de nos résultats. Pour les obtenir, nous avons porté sur l'axe des X des longueurs arbitraires représentant les instants où chaque opération a été commencée; les intensités correspondantes sont comptées sur l'axe des Y, puis nous avons déterminé les moyennes des intensités. Le tableau suivant indique ces moyennes, ainsi que les diamètres des cylindres de zinc et de cuivre, et l'intervalle qui sépare les deux métaux.

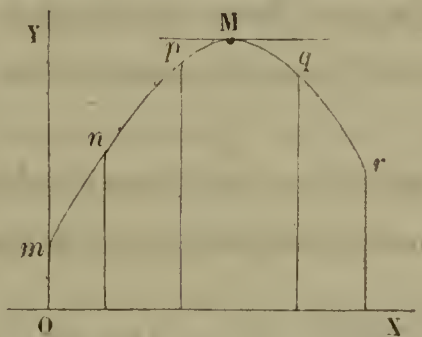
MOYENNE des intensités.	DIAMÈTRE du zinc.	DIAMÈTRE du cuivre.	INTERVALLE des deux métaux.
	mm	mm	mm
1206	68,65	71,91	1,655
1558	68,65	75,16	3,265
1770	68,65	78,34	4,845
1603	68,65	81,53	6,440
1259	68,65	84,71	8,030
743	68,65	87,90	9,625

En traçant alors sur un axe horizontal des longueurs respectivement égales à la différence des intervalles, et en élevant en chacun de ces points des ordonnées égales à la moyenne des intensités, on obtient un ensemble de points

qui, réunis par une ligne, présentent une forme parabolique et indiquent que, pour un intervalle déterminé entre les deux métaux, il doit y avoir un maximum d'intensité. D'après le tableau ci-dessus et la *fig.* 2, le maximum d'intensité 1770 correspond à l'intervalle $4^{mm},85$ qui sépare les deux cylindres.

5. Le calcul nous permettra de le reconnaître avec précision.

A cet effet, nous ferons passer une parabole par trois points qui correspondent à trois intensités moyennes de notre tableau, et nous chercherons le maximum de la courbe pour voir s'il correspond au nombre 1770.



Prenons pour axe des X la ligne des abscisses de la *fig.* 2, et pour axe des Y une perpendiculaire passant par le premier point m de la courbe. L'équation générale d'une parabole ayant la position de la courbe est

$$y = a + bx + cx^2.$$

Faisons passer cette parabole par trois points m, p, r, qui correspondent à la première, à la troisième et à la cinquième observation, et vérifions qu'elle passe sensiblement par les points n et q correspondants à la deuxième et à la quatrième observation ; enfin, cherchons le maximum M de la courbe.

La parabole devant passer par les points m, p, r, son équation doit être vérifiée par leurs ordonnées, ce qui donne les trois équations de condition :

$$1206 = a + b \times 1,655 + c \times \overline{1,655}^2;$$
$$1770 = a + b \times 4,845 + c \times \overline{4,845}^2;$$
$$1259 = a + b \times 8,030 + c \times \overline{8,030}^2;$$

d'où l'on tire

$$a = 487,08, \quad b = 522,12, \quad c = -53,01,$$

de sorte que l'équation de la parabole devient

$$y = 487,08 + 522,12x - 53,01x^2.$$

En calculant, au moyen de cette équation, les ordonnées correspondantes aux abscisses des points n et q, on trouve les nombres 1625 et 1651. Le premier excède la moyenne 1558 de 67 unités, mais cet excès ne représente que les $\frac{4}{100}$ de 1658. De même le second nombre excède la moyenne 1603 de 48 unités qui ne représentent que les $\frac{3}{100}$ de 1603.

Cette approximation étant suffisante pour le but que nous nous proposons, il nous reste à chercher le maximum de la valeur de y.

En résolvant l'équation de la parabole par rapport à x, la valeur de l'inconnue renferme sous le radical la quantité

$$375885,44 - 212,04 ,y.$$

Comme x doit être réel, il doit toujours rendre positive la quantité soumise au radical, de sorte que sa plus grande valeur s'obtient en égalant cette quantité à 0, ce qui donne l'équation

$$375885,44 - 212,04 . y = 0,$$

d'où l'on tire

$$y = 1773.$$

Ce nombre ne différant que de 3 unités de celui qui correspond à l'intervalle 4^{mm},85 entre le zinc et le cuivre, nous pouvons admettre que cet intervalle donne le maximum d'intensité

II. — *Élément de Daniell.*

6. L'élément que nous employons se compose du même zinc que celui de l'expérience précédente, extérieur au diaphragme et plongeant dans un demi-litre d'eau aci-

dulée au $\frac{1}{60}$ en poids par de l'acide sulfurique. Dans le vase poreux se trouve un cylindre de cuivre, dont le diamètre peut être diminué à chaque expérience; il repose dans une dissolution concentrée de sulfate de cuivre maintenue constante par des cristaux suspendus dans la partie supérieure du liquide. Nous avons eu soin de huiler la lame de cuivre afin de pouvoir enlever facilement la couche nouvelle de ce métal qui s'y dépose par suite de la réduction du sulfate au moyen de l'hydrogène, et de nous placer chaque fois dans des conditions identiques. En négligeant cette précaution, l'intensité du courant eût été sensiblement changée par suite de la formation de ce dépôt galvanoplastique.

Le diamètre du cuivre a été d'abord $54^{mm},25$, celui du zinc étant 68,65. L'élément chargé, comme nous venons de le dire, a été mis en communication avec la boussole et a fonctionné pendant trois heures. Nous avons inscrit, de dix en dix minutes, les intensités calculées d'après les angles de déviation. La moyenne de toutes ces valeurs est 3464. Nous avons fait de même les expériences suivantes. Le tableau ci-dessous indique ces intensités moyennes ainsi que les diamètres du cylindre de cuivre et les intervalles compris entre le cuivre et le zinc.

MOYENNE des intensités.	DIAMÈTRE du zinc.	DIAMÈTRE du cuivre.	INTERVALLE des deux métaux.
	mm	mm	mm
3464	68,65	54,25	7,2
3672	68,65	51,05	8,8
3744	68,65	47,85	10,4
3706	68,65	44,65	12,0
3695	68,65	41,45	13,6
3399	68,65	38,25	15,2
3019	68,65	35,05	16,8

En représentant graphiquement ces deux résultats, nous voyons que les divers points liés entre eux par une ligne conti-

nue, *fig.* 3, forment une courbe de la forme d'une parabole comme dans le cas précédent. Le calcul du maximum se fait de la manière suivante.

7. En partant de l'équation

$$y = a + bx + cx^2,$$

et faisant passer l'équation par les trois points m, p, r, on obtient les équations

$$3464 = a + b \times 7,2 + c \times \overline{7,2}^2,$$
$$3744 = a + b \times 10,4 + c \times \overline{10,4}^2,$$
$$3605 = a + b \times 13,6 + c \times \overline{13,6}^2,$$

d'où l'on tire

$$a = 1373,39, \quad b = 430,81, \quad c = -19,51,$$

et l'équation de la parabole devient

$$y = 1373,39 + 430,81\,x - 19,51\,x^3.$$

En substituant à x les abscisses des points n et q, on obtient pour les valeurs 3654 et 3734, nombres qui diffèrent respectivement de 18 et de 28 unités, des valeurs moyennes correspondantes; les différences représentent les $\frac{5}{1000}$ et $\frac{75}{10000}$ de ces moyennes.

En résolvant enfin l'équation du deuxième degré en x, on obtient pour maximum de y le nombre 3752, qui ne diffère que de 8 unités de l'intensité moyenne correspondante à l'intervalle 10^{mm}, 4.

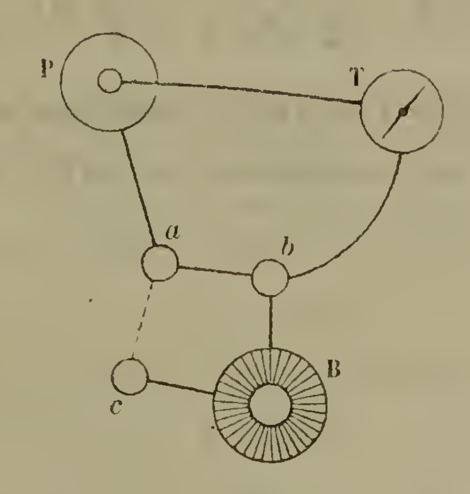
8. Nos deux séries d'expériences, confirmées par le calcul, nous permettent d'affirmer l'existence d'un maximum d'intensité pour les éléments de pile d'un ou de deux liquides, maximum qui correspond à un certain intervalle entre les deux métaux.

D'après ce dernier résultat il est facile de voir qu'il n'est pas indifférent, quand on se propose d'avoir le plus grand effet d'une pile constante, de rapprocher indéfiniment les deux métaux ou de laisser entre eux une distance trop considérable.

Comparaison de la force électromotrice et de la résistance des divers éléments de piles.

9. Après avoir rapproché nos divers éléments sous le rapport de la constance du courant, il était encore intéressant de comparer leurs forces électromotrices, afin de rendre leur étude plus complète.

Dans cette recherche nous avons disposé les expériences comme suit :



P est l'élément de pile dont l'un des pôles communique avec la boussole des tangentes T et avec une bobine de fil de cuivre B; les extrémités de cette bobine plongent dans des godets de mercure *b* et *c*; l'autre pôle de la pile plonge dans le godet *a*. Une lame de cuivre, à laquelle on donne successivement les positions *ab*, *ac*, permet d'exclure la bobine du circuit ou de l'interposer.

Les expériences précédentes, relatives à la constance du courant, ont été faites avec cet appareil; les tableaux des intensités se rapportent au circuit PT*ba*P qui ne renferme pas la bobine. Immédiatement après chaque observation, nous avons interposé la bobine, observé la nouvelle déviation et rétabli le circuit primitif. Ces deux observations consécutives ont permis de calculer à la fois l'intensité, la force électromotrice et la résistance.

Prenons pour unité la résistance de la bobine, et soient

I et R l'intensité de la résistance quand la bobine est exclue du circuit; I' et R + 1 les mêmes quantités lorsqu'elle est interposée. En admettant que la force électromotrice E ne change pas pendant la durée de ces deux observations consécutives, nous aurons les relations

$$I = \frac{E}{R}, \quad I' = \frac{E}{R+1},$$

d'où l'on tire

$$R = \frac{I'}{I - I'}, \quad E = RI.$$

Le tableau suivant renferme quelques expériences relatives à l'élément zinc amalgamé et cuivre amalgamé.

HEURES.	RÉSIST. du circuit.	DÉVIAT.	TANG.	CORRECT.	INTENSITÉ	RÉSIST. ρ	FORCE électrom.
PREMIER JOUR.							
h m 7.30 matin...	R	55,4	1449,6	33,7	1483	0,537	796
	R + 1	27,2	513,9	3,7	518		
9.30..........	R	59,0	1664,3	42,0	1706	0,531	907
	R + 1	30,4	586,7	5,2	592		
11.30.........	R	56,4	1505,1	35,9	1541	0,564	870
	R + 1	28,9	552,0	4,4	556		
2.30 soir......	R	53,9	1373,1	30,8	1414	0,588	832
	R + 1	27,5	520,6	3,8	524		
8.30..........	R	49,9	1189,6	24,0	1214	0,705	856
	R + 1	26,5	498,6	3,4	502		
DEUXIÈME JOUR.							
7.30 matin...	R	46,7	1062,2	19,3	1081	0,713	771
	R + 1	24,1	447,3	2,6	450		
7.30 soir.....	R	43,85	960,6	15,8	976	0,771	752
	R + 1	22,9	422,4	2,2	425		
TROISIÈME JOUR.							
7.10 matin...	R	41,25	880,1	13,2	893	0,841	751
	R + 1	22,1	406,1	2,0	408		
7.10 soir.....	R	38,4	792,6	10,6	803	0,911	732
	R + 1	20,9	381,9	1,7	383		
QUATRIÈME JOUR.							
7. 0 matin...	R	34,9	697,6	7,8	705	1,020	719
	R + 1	19,5	354,1	1,4	356		
8. 0 soir.....	R	32,7	642,0	6,4	648	1,077	698
	R + 1	18,5	334,6	1,2	336		

Dans ce tableau, ρ n'est pas la résistance de l'élément, mais celle du circuit PT*ba*P, qui est égale à la résistance variable de l'élément augmentée de la résistance constante de la boussole et des fils de communication; en rapportant cette résistance à celle de la bobine prise pour unité, nous

l'avons trouvée égale à 0,18. Cela posé, construisons pour chaque élément la courbe des résistances ρ, *fig.* 4, telles qu'elles sont données dans l'avant-dernière colonne du tableau numérique, en représentant les heures par des abscisses, les résistances par les ordonnées. Puis, menons une ligne AA′ parallèle à la ligne des abscisses, à une distance égale à 0,18; les résistances des éléments seront les ordonnées comptées à partir de la ligne AA′.

La *fig.* 5 donne les courbes des forces électromotrices des divers éléments.

La comparaison de ces courbes donne lieu aux remarques suivantes.

I. — *Élément zinc et cuivre (Wollaston).*

10. Après la mise en expérience, il se manifeste, pendant près d'une demi-heure, un dégagement tumultueux d'hydrogène; pendant ce temps, la force électromotrice tombe au-dessous de la moitié de sa valeur primitive, et la résistance est presque doublée. Le dégagement d'hydrogène devient ensuite plus régulier; la force électromotrice devient beaucoup plus constante, tandis que la résistance augmente avec une extrême rapidité.

II. — *Élément zinc amalgamé et cuivre.*

11. Cet élément ne diffère, dans sa construction, de celui de Wollaston que par l'amalgamation du zinc, mais il fonctionne avec plus de régularité dans l'action chimique, la force électromotrice et la résistance. Le dégagement d'hydrogène a lieu principalement sur la face du cuivre tournée contre le zinc; l'autre face du cuivre ainsi que la surface du zinc se couvrent seulement de quelques bulles qui finissent par devenir très-grosses, à cause de leur forte adhérence; cette action chimique marche très-régulièrement.

La force électromotrice et la résistance varient avec beaucoup de lenteur, la première allant sans cesse en diminuant

et la seconde en augmentant. L'élément a marché ainsi pendant deux jours, durant lesquels la force électromotrice est tombée de 1060 à 900, tandis que la résistance s'est élevée de 0,055 à 0,300. Il résulte de là que la force électromotrice a diminué de $\frac{1060 - 900}{1060} = 0,151$ fois sa valeur primitive, et que la résistance a augmenté de $\frac{0,300 - 0,55}{0,055} = 4,45$ fois sa valeur primitive; la résistance a donc varié environ 30 fois plus rapidement que la force électromotrice.

Pendant les deux jours suivants, la force électromotrice continue régulièrement sa marche descendante, tandis que la résistance prend une marche ascendante bien plus rapide, et finit par atteindre la valeur 3,520; cette partie de la courbe est représentée à part, *fig.* 4.

III. — *Élément zinc et cuivre amalgamés.*

12. C'est l'élément précédent, dans lequel la face du cuivre qui regarde le zinc a été amalgamée; l'hydrogène ne pouvant plus se dégager sur cette face, il apparaît sur la face opposée. La force électromotrice est réduite aux $\frac{4}{5}$, et la résistance devient environ $2\frac{1}{2}$ fois plus grande. Mais la constance de l'élément se maintient beaucoup plus longtemps.

Pendant les douze premières heures, il est vrai, sa marche paraît moins régulière que celle de l'élément précédent, car la résistance augmente assez rapidement. A partir de là elle a pris un accroissement très-constant qui s'est régulièrement maintenu pendant quatre jours; au bout de ce temps, le zinc était tellement rongé, qu'il a été impossible de continuer les opérations. La force électromotrice présente la même régularité dans sa marche descendante.

Pendant ces quatre jours de marche régulière, la force électromotrice est tombée de 850 à 680, et a par consé-

quent diminué, dans l'intervalle de deux jours, de 0,100 fois sa valeur primitive ; la résistance s'est élevée de 0,520 à 1,040, ce qui donne une augmentation de 0,500 fois sa valeur pendant deux jours. La résistance varie donc 5 fois plus rapidement que la force électromotrice. Ces nombres font voir que l'amalgamation du cuivre a rendu le courant beaucoup plus constant.

IV. — *Élément de Daniell.*

13. Cet élément ne diffère de l'élément zinc amalgamé cuivre, qu'en ce que le cylindre de cuivre est remplacé par une lame qui plonge dans un diaphragme contenant du sulfate de cuivre en dissolution concentrée. Nous avons laissé marcher cet élément sans maintenir la solution au même degré de concentration.

Dans les deux premières heures, il se comporte comme l'élément de Bunsen : la force électromotrice et la résistance varient entre des limites assez étendues. Puis il arrive une période où la réduction de sulfate de cuivre marche très-rapidement ; pendant ce temps la force électromotrice tombe au-dessous de la moitié de sa valeur primitive ; la résistance continue d'abord à augmenter, ce qui produit une diminution rapide de l'intensité ; puis elle décroît aussi et tombe à la moitié environ de sa valeur primitive. Quand tout le sulfate de cuivre est réduit, l'élément de Daniell se comporte comme l'élément zinc amalgamé-cuivre, dont il ne diffère en effet que par la présence du diaphragme. Les forces électromotrices des deux éléments sont représentées par des forces parallèles, ainsi que les résistances ; la seule différence est qu'en valeur absolue ces deux quantités sont constamment plus grandes dans l'élément Daniell. L'accroissement de la résistance s'explique aisément par la présence du diaphragme et par l'augmentation de l'intervalle qui sépare le zinc du cuivre. Quant à la force élec-

tromotrice, son accroissement peut provenir de ce que l'acide sulfurique qui résulte de la réduction du sulfate de cuivre filtre à travers ce diaphragme et augmente l'énergie de l'action chimique.

V. — *Élément de Bunsen.*

14. Les éléments précédents sont chargés à l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$; la même charge aurait produit dans l'élément Bunsen un courant tellement fort, qu'une assez grande variation de l'intensité n'aurait produit qu'un faible déplacement dans la boussole. Pour cette raison, nous avons chargé les éléments de Bunsen à l'acide sulfurique au $\frac{1}{20}$. Le diaphragme contenait dans une première expérience de l'acide nitrique concentré, dans une deuxième, de l'acide nitrique étendu de son poids d'eau.

Dans ces éléments la force électromotrice oscille entre des limites assez étendues autour d'une valeur sensiblement constante. Cette valeur est presque aussi grande dans l'élément qui est chargé à l'acide nitrique étendu que dans celui qui est chargé à l'acide concentré. Pour nous rendre compte de ce fait, observons que la force électromotrice est en rapport intime avec l'action chimique; or l'action chimique est due d'une part à l'acide sulfurique qui baigne le zinc, d'autre part à une faible quantité d'acide nitrique qui filtre à travers le diaphragme; l'acide sulfurique ayant le même degré de concentration dans les deux éléments et l'acide nitrique des degrés de concentration différents, il est clair que l'action chimique doit être un peu plus faible dans l'élément qui renferme l'acide nitrique étendu et qu'il en sera de même des forces électromotrices.

Les résistances des deux éléments commencent par être très-fortes, mais au bout d'une demi-heure elles sont réduites à moitié, puis elles diminuent lentement pendant trois heures; à partir de là elles commencent à prendre une marche ascendante, d'abord lente, puis de plus en plus ra-

pide. La force électromotrice restant à peu près constante, l'intensité varie en raison inverse de la résistance : pendant la première demi-heure elle augmente très-rapidement, puis son accroissement devient plus lent, et elle atteint un maximum au bout de trois heures ; à partir de là elle diminue sans cesse. En valeur absolue, les résistances des deux éléments sont différentes, la plus forte correspond à l'acide nitrique étendu et sa marche ascendante est aussi beaucoup plus rapide. L'excès de la résistance pourrait provenir de ce que l'acide nitrique concentré conduit mieux que l'acide étendu, et sa rapide augmentation se trouverait alors expliquée par une réduction plus rapide de l'acide étendu au moyen de l'hydrogène naissant qui se dégage sur le charbon.

Remarquons enfin que les éléments de Bunsen non-seulement sont très-peu constants, mais que leur marche est très-irrégulière, comme le montrent les écarts nombreux des courbes des résistances et des forces électromotrices.

Conclusion.

15. De l'examen de ces divers éléments on peut tirer cette conclusion générale, que l'inconstance du courant est due à la fois à la diminution de la force électromotrice et à l'augmentation de la résistance ; mais que la seconde cause est prépondérante, car la résistance est toujours beaucoup plus variable que la force électromotrice.

16. Pour rendre nos observations comparables avec d'autres observations du même genre, nous ajouterons que les intensités doivent être divisées par 236,33, si on admet pour unité de courant celui qui produit par minute 1 centimètre cube de gaz tonnant en passant par un voltamètre et que la résistance de la bobine est égale à 18,26 en prenant pour unité la résistance d'un fil de cuivre long de 1 mètre et de 1 millimètre de diamètre.

Résumé.

1°. L'intensité de l'élément de Wollaston décroît avec une extrême rapidité ; cet effet est principalement dû à l'augmentation rapide de la résistance, car la force électromotrice est peu variable. Il est épuisé au bout de six heures.

2°. L'amalgamation du zinc augmente considérablement l'intensité et la rend plus constante ; cela vient, d'une part, de ce que la force électromotrice devient beaucoup plus grande et la résistance moindre ; d'autre part, de ce que toutes deux, mais surtout la résistance, deviennent beaucoup plus constantes. Cet état persiste pendant plus de deux jours. Dans les deux jours suivants la force électromotrice se maintient, mais la résistance croît de plus en plus rapidement ; de là résulte une diminution très-rapide dans l'intensité, et l'élément finit par s'épuiser.

3°. Si on amalgame à la fois le zinc de l'une des faces du cuivre, l'intensité devient plus constante, mais moindre en valeur absolue ; aussi la force électromotrice et la résistance sont-elles devenues très-constantes : en valeur absolue, la première a diminué, tandis que la seconde a augmenté. La constance du courant s'est maintenue pendant quatre jours et demi ; au bout de ce temps, l'élément était loin d'être épuisé, la dissolution presque complète du zinc a empêché les observations ultérieures.

4°. Les éléments de Bunsen sont très-peu constants malgré l'amalgamation du zinc, mais ils sont plus énergiques. La force électromotrice se maintient aux environs d'une valeur constante, la résistance passe par un minimum pour augmenter ensuite très-rapidement, et l'intensité a une marche inverse de la résistance. De plus, les variations de ces trois quantités sont très-irrégulières, et l'élément est à peu près épuisé au bout de douze heures.

5°. Lorsqu'on laisse s'épuiser un élément de Daniell par

la réduction du sulfate de cuivre, il présente avant la réduction un élément à deux liquides, et se comporte comme tel. Après la réduction il présente un élément à un liquide, pareil à celui de Wollaston où le zinc et l'une des faces du cuivre sont amalgamés, et il se comporte d'une manière presque identique. Pendant la réduction, la force électromotrice diminue très-rapidement, la résistance beaucoup plus lentement; de là résulte une diminution très-rapide dans l'intensité.

6°. En général la principale cause de l'inconstance du courant est l'augmentation progressive de la résistance.

7°. Le maximum d'intensité du courant dans la pile zinc et cuivre amalgamés et dans celle de Daniell correspond à un intervalle déterminé que laissent entre eux les deux éléments, séparés par la liqueur acidulée ou par les deux liquides et le diaphragme.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur la mycose, le sucre du seigle ergoté; par M. Mitscherlich (1).

On sait que M. Wiggers a retiré, il y a longtemps, du seigle ergoté une matière cristalline qu'il a envisagée comme un sucre particulier. Il l'a obtenue par le procédé suivant: le seigle ergoté, épuisé par l'éther, a été traité par l'alcool bouillant; la teinture a été évaporée, et le résidu a été repris par l'eau: la solution aqueuse évaporée en consistance d'extrait

---

(1) *Monatsbericht der Konigl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 2 novembre 1857.

et abandonnée à elle-même, a laissé déposer des cristaux. MM. Liebig et Pelouze ont pensé que les cristaux ainsi obtenus étaient de la mannite. Leur forme m'ayant paru différer de celle de la mannite et des autres sucres connus, j'en ai préparé une grande quantité, et j'ai reconnu qu'ils constituaient une espèce particulière de sucre.

Pour préparer ce nouveau sucre, j'emploie le procédé suivant : le seigle ergoté, finement pulvérisé, est épuisé par l'eau ; la liqueur filtrée est précipitée par le sous-acétate de plomb ; la solution, débarrassée de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, est évaporée au bain-marie en consistance sirupeuse. Au besoin, si une petite portion laissait un résidu en se dissolvant dans l'eau, il faudrait y redissoudre le tout et concentrer de nouveau. Abandonnée à elle-même, la liqueur laisse déposer des cristaux. Quand ils n'augmentent plus, on les sépare de l'eau mère et on les lave à l'alcool, où ils sont insolubles. Par des dissolutions répétées dans l'eau et par des cristallisations, on les obtient incolores et transparents, avec des faces bien nettes. Ils prennent un éclat remarquable en se déposant, par le refroidissement, d'une solution à la fois aqueuse et alcoolique. 2 kilogrammes de seigle ergoté ont donné 2 grammes de sucre. Le seigle ergoté récolté en 1856 n'en a pas donné ; une seule fois il a donné de la mannite.

Les cristaux de mycose ont une saveur sucrée ; ils se dissolvent très-facilement dans l'eau. Une solution aqueuse qui en renferme 50 pour 100 n'en dépose point. Ils sont presque insolubles dans l'alcool ; à l'ébullition, ce liquide en dissout moins d'un centième de son poids. L'éther ne dissout point la mycose.

La nature du véhicule d'où ils se séparent influe sur la forme des cristaux ; généralement ils se déposent avec des faces courbes du sein d'une solution aqueuse, et avec de belles faces planes lorsque la solution renferme de l'alcool. Ils dérivent d'un octaèdre rhomboïdal.

Les faces prédominantes sont celles d'un prisme de $110^{\circ}6'$ combiné avec un dôme macrodiagonal qui offre un angle de $116^{\circ}32'$.

Leur solution aqueuse exerce le pouvoir rotatoire. Dans un tube long de 200 millimètres, la déviation a été de $34^{\circ}\frac{3}{4}$ ↗, la solution renfermant 9,68 pour 100 de mycose. La même quantité de sucre de canne dévie le plan de polarisation de $13^{\circ}\frac{1}{8}$ ↗, et la même quantité de dextrine de $29^{\circ}\frac{1}{3}$. La mycose a par conséquent un pouvoir rotatoire plus fort qu'aucune autre substance appartenant à ce groupe.

Exposée pendant quelque temps à une température de 100 degrés, la mycose fond en un liquide parfaitement transparent; par le refroidissement, ce liquide se prend en une masse vitreuse. A cette température il ne perd qu'une quantité insignifiante d'eau mécaniquement interposée entre les cristaux. L'eau ne se dégage qu'à partir de 130 degrés; il en perd 9,62 pour 100.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^{12}H^{22}O^{11}, 2H^{2}O \ (*),$$

Une solution de mycose n'est précipitée ni par l'eau de chaux ni par l'eau de baryte; elle ne se colore aucunement lorsqu'on la fait bouillir avec de la soude. Mélangée avec de la soude et avec une solution de sulfate de cuivre, elle forme un liquide bleu qui n'est pas réduit par une courte ébullition; ce n'est qu'après avoir été chauffé pendant plusieurs heures à 100 degrés que ce liquide laisse déposer quelques traces de protoxyde de cuivre.

La mycose se dissout avec un très-faible dégagement de chaleur dans l'acide nitrique monohydraté. L'eau précipite de cette solution une masse visqueuse qui paraît être une combinaison nitrée. L'acide nitrique ordinaire et

---

(*) C = 75, H = 6,25, O = 100.

bouillant convertit la mycose en acide oxalique. L'acide sulfurique fumant et l'acide sulfurique ordinaire la dissolvent à froid sans altération; la solution noircit à 100 degrés.

Mise en contact avec de la levûre, la solution de mycose dégage au bout de vingt-quatre heures une quantité considérable d'acide carbonique. Il n'a pas été possible de déterminer si elle fermente directement ou après s'être convertie en une matière sucrée.

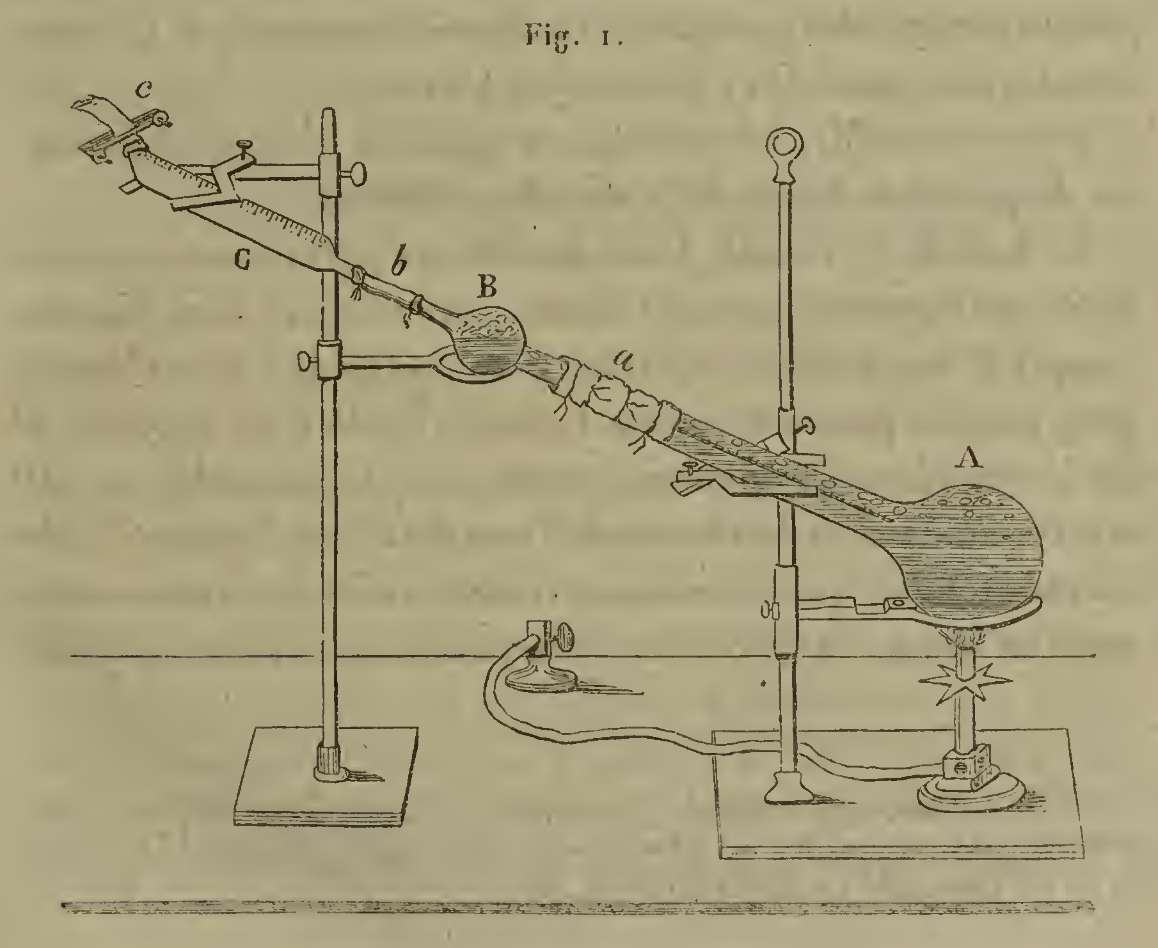
Sur les gaz du sang; par M. L. Meyer.

Dissertation inaugurale présentée à la Faculté de Médecine de Würzbourg. Göttingen, 1857.

Ce travail se divise en deux parties : la première traite des gaz contenus dans le sang; la seconde comprend l'étude des phénomènes d'absorption qui se manifestent au contact du sang avec les gaz qu'il renferme.

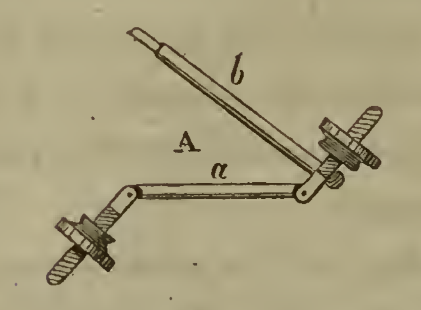
1°. *Analyse des gaz du sang.* — L'appareil employé pour recueillir les gaz du sang est représenté *fig.* 1 :

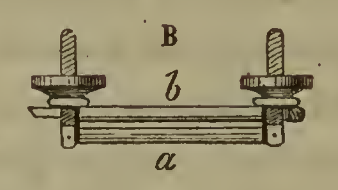
Fig. 1.



A est un ballon d'une capacité de 750 centimètres cubes à 1 litre. Son col, calibré et gradué, est long d'environ 250 centimètres. On connaît le rapport de la capacité du ballon à celle du col. A l'aide d'un gros tube en caoutchouc (1), le col du ballon A est mis en communication avec le ballon B, dont le diamètre est de 45 à 50 millimètres; le tube C, qui sert à recueillir les gaz, est mis en communication avec la pointe du ballon B. Dans son extrémité libre, on engage un tube de caoutchouc qui est fermé à l'aide d'une pince à vis, représentée *fig.* 2. A l'aide de

(Fig. 2.)





pinces semblables, on peut à volonté interrompre la communication entre B et C et entre A et B.

Pour recueillir, à l'aide de cet appareil, les gaz du sang, on dispose les choses de la manière suivante :

Le ballon A, rempli d'eau bouillante parfaitement privée d'air, est hermétiquement fermé, et renversé dans un vase rempli d'eau bouillie. Quand il est refroidi, on enlève la plus grande partie de l'eau du col à l'aide d'un siphon, et on la remplace rapidement par du sang. Pour cela, on fait arriver au-dessous du niveau de l'eau dans le col un petit tube en caoutchouc qui se trouve en communication avec une canule en argent et à robinet; l'extrémité supérieure de cette

(1) Pour rendre les tubes de caoutchouc vulcanisé parfaitement imperméables aux gaz, on les fait bouillir avec de la soude, qui enlève le soufre, et on les imprègne ensuite d'un corps gras.

canule est engagée directement dans la veine ou dans l'artère d'un animal, et on a eu soin de remplir préalablement de sang la canule et le tube en caoutchouc lui-même. On laisse couler environ 50 centimètres cubes de sang, dont il est facile de déterminer exactement le volume en lisant la division à laquelle s'arrête la colonne du liquide avant et après l'arrivée du sang dans le ballon. On achève ensuite de le remplir avec de l'eau bouillie, et on le ferme en serrant la pince à vis sur la coiffe en caoutchouc. Dans l'extrémité béante de cette coiffe, on engage maintenant le tube à boule B, qu'on remplit à moitié d'eau bouillie et à l'extrémité duquel on ajuste ensuite le tube C.

L'appareil étant ainsi disposé, et incliné comme le représente la figure, on fait bouillir vivement l'eau de la boule B. Au bout de dix minutes, et pendant que la vapeur s'échappe encore à plein jet de l'extrémité du tube, on en ferme l'orifice à l'aide d'une pince à vis, et on enlève immédiatement la lampe. Le vide est ainsi fait dans l'appareil. On laisse refroidir et, après avoir ouvert la communication entre A et B, on fait glisser avec précaution l'extrémité du tube à boule B dans la coiffe en caoutchouc, jusqu'à ce qu'elle touche le col du ballon A. On chauffe maintenant à une douce chaleur le liquide contenu dans le ballon A. A la température où il entre en ébullition, le sang très-étendu d'eau ne se coagule pas, et, grâce à cette dilution, le liquide bouillant ne forme pas de mousse. Au bout d'une demi-heure d'ébullition, les gaz se sont dégagés en entier, et se sont rendus dans l'espace vide au-dessus de *b*. Il s'agit de les confiner dans C. Pour cela, on conduit l'ébullition de telle manière, que la vapeur qui se dégage et qui se trouve retenue en partie en A, grâce à l'inclinaison du ballon, fasse monter le liquide en B jusqu'à *b*. On ferme à ce moment la communication entre A et B, puis on fait bouillir l'eau en B; l'ébullition en chasse une petite quantité en

C, on la fait bouillir pour la faire refluer en B, puis on ferme en *b*. Les gaz libres du sang sont renfermés ainsi dans le tube C.

Il s'agit maintenant de dégager et de recueillir l'acide carbonique combiné dans le sang, qui a déjà abandonné les gaz qui y étaient simplement dissous. On y arrive à l'aide d'une nouvelle série d'opérations analogues à celles que nous venons de décrire, après avoir introduit dans le ballon A quelques fragments d'acide tartrique.

Le tableau suivant indique les résultats numériques qui ont été obtenus à l'aide de cette méthode.

100 volumes de sang renferment à 0° et à 0m,76 :

NATURE DU SANG.	GAZ libre.	O	Az	CO^2 libre.	CO^2 combiné	QUANTITÉ TOTALE de CO^2.	QUANTITÉ TOTALE de gaz.
Artère carotide (chien n° 2).	"	"	"	"	23,75	"	"
— (chien n° 1).	20,88	12,43	2,83	5,62	28,61	34,23	49,49
— (chien n° 2).	"	(3,79)	(2,94)	"	"	(27,10)	(33,84 *)
— (chien n° 2).	28,24	18,42	4,55	5,28	20,97	26,25	49,21
— (chien n° 1	25,50	14,29	5,04	6,17	28,58	34,75	54,08
Sang de veau défibriné agité	17,04	11,55	4,40	1,09	18,12	19,21	35,16
avec de l'air............	"	(5,81)	(4,12)	"	"	(21,56)	35,49

(*) Les chiffres placés entre parenthèses se rapportent à des expériences dans lesquelles on a ajouté immédiatement de l'acide tartrique au sang avant de le faire bouillir.

Ces nombres se rapprochent beaucoup de ceux qu'a indiqués M. Magnus dans son beau travail sur les gaz du sang.

Dans la seconde partie de ce travail, l'auteur décrit de nombreuses expériences qu'il a faites sur l'absorption du gaz acide carbonique et de l'oxygène par le sang. Dans l'impossibilité où nous sommes de le suivre dans la description

des méthodes qu'il a employées, nous nous contentons d'indiquer sommairement les résultats obtenus.

A la pression d'une atmosphère et à la température de 11 à 12 degrés centigrades, 100 volumes de sang en contact avec une atmosphère d'acide carbonique pur absorbent 178,3 volumes de ce gaz.

La quantité d'acide carbonique absorbée par le sang dans ces conditions se décompose en deux parties : l'une s'ajoute à l'acide carbonique qui y est déjà chimiquement combiné; indépendante de la pression, elle n'est pas soumise aux lois ordinaires de l'absorption; l'autre est simplement absorbée ou dissoute; elle varie avec la pression. Une dissolution de carbonate de soude en contact avec de l'acide carbonique pur offre des phénomènes d'absorption analogues à ceux que montre le sang lui-même. Une partie de l'acide carbonique absorbé se combine au carbonate pour former du bicarbonate; la solution du bicarbonate dissout ensuite des quantités d'acide carbonique proportionnelles à la pression. En contact avec un mélange gazeux renfermant de l'acide carbonique, une dissolution faible de carbonate de soude attire ce gaz pour former du bicarbonate jusqu'à ce que le mélange gazeux ne renferme plus que 1 pour 100 d'acide carbonique. A cette limite, la faible tension de l'acide carbonique contre-balance l'action attractive qu'exerce le liquide. Réciproquement, une solution de bicarbonate de soude cède de l'acide carbonique à une atmosphère privée de ce gaz jusqu'à ce qu'elle en renferme 1 pour 100.

Comme dans les poumons le sang est en contact avec une atmosphère qui renferme environ 8 pour 100 d'acide carbonique, il en résulte, d'après ce qui précède, qu'il devrait renfermer constamment du bicarbonate de soude, tant dans les artères que dans les veines. Il n'en est rien cependant. Le sang artériel ne paraît pas renfermer de bicarbonate de soude. Les 5 ou 6 volumes d'acide carbonique que le sang dégage dans le vide représentent bien la quan-

tité d'acide carbonique que le sang doit absorber, ou plutôt dissoudre, au contact de l'air des poumons. S'ils étaient combinés à l'état de bicarbonate, il en résulterait que le sang artériel ne devrait pas contenir d'acide carbonique libre, ce qui est inadmissible, puisqu'il est en contact, dans les poumons, avec une atmosphère riche en acide carbonique.

100 volumes de sang absorbent, à 0° et à $0^{m},76$, de 9,2 à 9,5 volumes d'oxygène. Cette absorption est à peu près indépendante de la pression, ce qui prouve que l'oxygène n'est pas simplement dissous, mais qu'il entre réellement en combinaison avec le sang, circonstance importante à considérer au point de vue de la physiologie, puisqu'elle tend à soustraire les phénomènes de l'hématose et de la respiration à l'influence des variations de pression.

Lorsque le sang devient plus aqueux, la proportion d'oxygène qu'il peut entraîner à l'état de combinaison diminue rapidement; celle qu'il absorbe à l'état de simple dissolution augmente au contraire.

Sur la cause du son dans l'harmonica chimique; par M. A. Schrœtter (1).

La cause du son dans l'expérience classique de l'harmonica chimique a été méconnue jusqu'ici par les physiciens et par les chimistes. Voici le fait qui semble donner la clef de ce phénomène. Lorsqu'on observe dans l'obscurité un jet de gaz hydrogène enflammé qui donne lieu au phénomène de l'harmonica chimique, on aperçoit, indépendamment de la flamme extérieure, allongée et jaune de l'hydrogène qui brûle, une autre flamme bleue qui semble entrer par la pointe dans le tube de dégagement lui-même. Ces deux

---

(1) *Sitzungsberichte der Mathem. naturw. Classe der Kais. Akademie der Wissenschaften*, tome XXIV, page 18 (mars 1857).

flammes ont pour base commune l'orifice du tube effilé : elles ne brûlent pas simultanément, mais elles se succèdent à des intervalles très-courts. Il en résulte des intermittences qui sont tellement rapprochées, qu'elles sont insaisissables pour l'observateur, en raison de la persistance des impressions sur la rétine.

Ces intermittences sont la cause du son.

Voici les conditions qui les déterminent. Le courant d'air qui monte dans le tube extérieur allonge et entraîne la flamme extérieure, et détermine par cela même un écoulement plus rapide de gaz. Il en résulte une diminution de tension dans le flacon de dégagement, et par suite rentrée de l'air par l'orifice du tube effilé et apparition de la flamme intérieure. Mais celle-ci ne tarde pas à opérer elle-même une sorte de succion ou d'appel qui, en accélérant l'écoulement du gaz, détermine la sortie de la flamme intérieure balayée hors du tube par le gaz qui arrive derrière elle. Le même jeu se répétant, cette flamme intérieure est formée sans cesse, et sans cesse entraînée en dehors du tube. Il en résulte des oscillations de la colonne d'air, oscillations qui produisent le son.

Toutes les circonstances qui empêchent la formation de la flamme intérieure s'opposent aussi à la production du son. Si la combustion de l'hydrogène sulfuré ne donne pas lieu au phénomène de l'harmonica chimique, c'est que l'acide sulfureux qui se forme empêche la rentrée de l'air dans le tube effilé et par conséquent la formation de la flamme intérieure.

Sur un nouveau réactif pour les bases organiques azotées ; par M. Sonnenschein (1).

L'acide phosphomolybdique forme avec l'ammoniaque, dans des solutions acides, une combinaison remarquable par

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CIV, page 45 (nouvelle série, tome XXVIII), octobre 1857.

son insolubilité (1). Il se comporte de la même manière avec les combinaisons analogues à l'ammoniaque, les bases organiques azotées. L'acide phosphomolybdique constitue un excellent réactif pour découvrir ces bases. Voici comment on le prépare.

Le molybdate d'ammoniaque est précipité par du phosphate de soude; le précipité jaune bien lavé est suspendu dans l'eau et chauffé avec du carbonate de soude jusqu'à dissolution complète. Cette solution est évaporée à siccité et calcinée pour chasser l'ammoniaque. Dans le cas où l'acide molybdique aurait été partiellement réduit par cette opération, on humecte le résidu par l'acide nitrique et on calcine de nouveau. La masse sèche étant reprise par l'eau chaude, on ajoute de l'acide nitrique jusqu'à réaction fortement acide, et on étend d'eau de manière à obtenir une solution qui ne renferme, pour 10 parties, que 1 partie de sel. Cette liqueur, d'un jaune d'or, est conservée à l'abri des vapeurs ammoniacales.

Elle précipite les solutions de tous les alcaloïdes organiques, à l'exception des urées, quand même les liqueurs n'en renfermeraient que des traces. Les précipités sont jaunes, ordinairement floconneux, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et les acides minéraux étendus, à l'exception de l'acide phosphorique. Les acides nitrique, acétique et oxalique concentrés et bouillants les dissolvent. Ces combinaisons sont décomposées par les alcalis, certains oxydes métalliques, et les sels alcalins qui en séparent l'alcaloïde.

Pour donner une idée de la sensibilité du nouveau réactif, il suffit de dire que 0gr,000071 de strychnine forment un précipité très-appréciable dans 1 centimètre cube de la solution d'acide phosphomolybdique.

---

(1) SONNENSCHEIN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 58.

Sur l'acide sulfosalicylique et sur les acides conjugués en général; par M. O. Mendius (1).

On sait qu'il existe quelques incertitudes au sujet de la basicité de l'acide salicylique. D'un côté, les relations qui existent entre l'hydrure de salicyle et l'acide salicylique, l'existence du chlorure de salicyle, $C^{14}H^{5}O^{4}Cl$, chlorure monoatomique, et celle de l'acide salicylique anhydre $C^{28}H^{10}O^{10}$; enfin la transformation de l'acide salicylique en acide salicylurique (2), comparable à l'acide hippurique, tous ces faits établissent une analogie évidente entre l'acide salicylique et l'acide benzoïque monobasique. Mais d'un autre côté on ne doit pas oublier que l'acide salicylique forme des éthers acides (huile de gaultheria, acides éthyl-salicylique et amyl salicylique), qu'il existe d'après M. Piria des salicylates qui renferment 2 équivalents de métal (3), qu'enfin, d'après M. Limpricht, la salicylamide, regardée comme neutre, est un vrai acide amidé, toutes propriétés qui n'appartiennent qu'aux acides bibasiques. On le voit, la question de savoir si l'acide salicylique est monobasique ou bibasique est loin d'être résolue. L'étude de l'acide sulfosalicylique semblait promettre quelques élaircissements à cet égard. En effet, il existe une relation bien connue entre la basicité d'un acide conjugué et celle des corps qui sont entrés en combinaison pour le former. D'après ces relations (4), si l'acide sulfo-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CIII, page 39 (nouvelle série, tome XXVII), juillet 1857.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLVII, page 178.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLIV, page 51.

(4) Voici les formules qui établissent ces relations :

$$B = b + b' - \frac{aq}{2}.$$

B; basicité de l'acide conjugué,
b et b', basicité des corps constituants,
aq, nombre d'équivalents de l'eau éliminée. (STRECKER.

$$B = b + b' - (n - 1),$$

B basicité du corps conjugué,
b, b', basicité des corps constituants,
n nombre des corps qui entrent en combinaison.
(PIRIA et GERHARDT).

salicylique est bibasique, on peut en conclure que l'acide salicylique est monobasique; il sera bibasique si l'acide conjugué est lui-même tribasique.

L'acide salicylique sec et bien refroidi absorbe les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre et se convertit en une masse brune gommeuse qui renferme l'acide sulfosalicylique. On traite par l'eau qui laisse l'acide salicylique non attaqué et l'on neutralise la liqueur étendue à l'aide du carbonate de baryte, en ayant soin de chauffer. Par le refroidissement de la liqueur filtrée, et au besoin par la concentration, on obtient des cristaux de sulfosalicylate de baryte. On les purifie en les faisant cristalliser dans l'eau. Ce sel, ordinairement un peu coloré, affecte la forme de petits prismes durs ou d'aiguilles légères et soyeuses ou quelquefois de petits mamelons arrondis et mous. Il renferme

$$C^{14} H^4 Ba^2 S^2 O^{12} + 6 HO.$$

Il perd complétement son eau de cristallisation lorsqu'on le chauffe de 180 à 200 degrés. Assez soluble dans l'eau chaude, il se dissout difficilement dans l'eau froide et est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il supporte une température assez élevée sans se décomposer; lorsqu'on chauffe plus fort, il se charbonne et laisse dégager de l'hydrate de phényle.

Pour préparer l'acide sulfosalicylique, on décompose le sel de baryte par un excès d'acide sulfurique, on sature partiellement par du carbonate de plomb, et on décompose la solution du sel de plomb par l'hydrogène sulfuré. L'acide ainsi mis en liberté peut être évaporé à feu nu sans se décomposer. Sa solution concentrée, placée sur un vase renfermant de l'acide sulfurique, laisse déposer de longues aiguilles soyeuses qui constituent l'acide sulfosalicylique. Ils apparaissent sous le microscope sous la forme de prismes à six pans. Ils attirent l'humidité de l'air et sont solubles en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'acide sulfosalicylique est un acide énergique qui dissout le zinc avec dégagement d'hydrogène; il est fort stable et n'est décomposé ni par l'acide chlorhydrique ni par l'acide nitrique, même à chaud. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau régale, il se décompose; par le refroidissement de la liqueur il se dépose des flocons légers de chloranile (perchloroquinone).

Chauffé à 120 degrés l'acide sulfosalicylique fond, et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. A une haute température il se décompose en brunissant; des cristaux d'acide salicylique se subliment et il passe de l'hydrate de phényle.

Il forme des sels définis et cristallisables avec beaucoup de bases. On les prépare, soit par double décomposition avec le sel de baryte et des carbonates, ou des sulfates solubles, soit en saturant l'acide libre par des oxydes ou des carbonates. Lorsqu'ils sont neutres, ces sels renferment 2 équivalents de métal. On a obtenu des sulfosalicylates acides avec 1 seul équivalent de métal. Aucun sulfosalicylate n'en renferme 3. Il en résulte que l'acide sulfosalicylique est un acide bibasique dont la constitution est exprimée par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^{14} H^{4} S^{2} O^{8} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}.$$

Ce fait vient à l'appui de l'opinion qui consiste à envisager l'acide salicylique lui-même comme un acide monobasique.

Faits pour servir à l'histoire de la thialdine;
par M. A. W. Hofmann (1).

La thialdine dissoute dans l'iodure de méthyle auquel on a ajouté son volume d'éther se transforme du jour au len-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CIII, page 93 (nouvelle série, tome XXVII), juillet 1857.

demain en une masse cristalline qui constitue l'iodure de méthylthialdine.

$$\underbrace{C^{12}H^{13}AzS^{4}}_{\text{Thialdine.}} + C^2H^3I = \underbrace{C^{14}H^{16}AzS^{4}, I}_{\text{Iodure de méthylthialdine.}}$$

On purifie cette combinaison en la lavant avec de l'éther et en la faisant recristalliser dans l'alcool. Elle se dissout dans l'eau et dans l'alcool et est insoluble dans l'éther, et ressemble en général aux iodures des ammoniums composés. La potasse ne la décompose pas à froid ; à l'ébullition elle la transforme en une masse brune résineuse. L'oxyde d'argent en excès la décompose avec formation d'iodure d'argent, mais la base ammoniée mise en liberté se dédouble immédiatement elle-même avec formation d'ammoniaque et de sulfure d'argent et dégagement d'aldéhyde qui s'oxyde en partie en se transformant en acide acétique; en même temps il se forme, dans cette réaction, une certaine quantité d'une base méthylée qu'on peut en séparer à l'aide du chlorure d'or. Cette base forme avec le chlorure d'or un précipité cristallin, tandis que le chlorure double d'or et d'ammonium reste en solution. L'analyse a démontré que ce précipité était une combinaison double de chlorure de tétraméthylammonium et de chlorure d'or,

$$(C^2H^3)^4Az, Cl + Au Cl^3.$$

Ainsi, lorsque l'iodure de méthylthialdine se décompose sous l'influence de l'oxyde d'argent, le groupe méthyle est éliminé sous forme d'oxyde de tétraméthylammonium.

Il résulte des faits qui viennent d'être exposés, que la thialdine est une base tertiaire. On peut l'envisager comme dérivant de l'ammoniaque par la substitution du radical tribasique, $C^{12}H^{13}S^4$, à 3 équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque.

Ammoniaque . . . $Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}.$

Thialdine . . . . . . $Az(C^{12}H^{13}S^4).$

On a annoncé, il y a quelques années (1), que la thialdine se transformait en leucine sous l'influence de l'oxyde d'argent et par suite de la substitution de l'oxygène au soufre. Les formules qui expriment la composition de la thialdine et de la leucine, savoir :

Thialdine........ $C^{12}H^{13}AzS^{4}$,
Leucine......... $C^{12}H^{13}AzO^{4}$,

avaient fait comprendre, en effet, la possibilité de cette transformation. Rien n'est moins exact cependant. Lorsqu'on fait chauffer la thialdine dans de l'eau et un excès d'oxyde d'argent, il y a décomposition complète. Il se forme du sulfure d'argent, de l'aldéhyde, de l'acide acétique, et tout l'azote de la thialdine est éliminé sous forme d'ammoniaque.

Sur l'acide méthylphosphoreux; par M. Schiff (2).

Cet acide se forme par l'action du protochlorure de phosphore sur l'esprit-de-bois (3).

$$\left.\begin{matrix}Ph\\Cl^3\end{matrix}\right\} + 3\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O^2 = Ph\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\H^2\end{matrix}\right\}O^6 + 2\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\Cl\end{matrix}\right\} + HCl.$$

C'est un acide sirupeux qui se décompose facilement, lorsqu'on essaye de le concentrer, en esprit-de-bois et en acide phosphoreux. Les sels qu'il forme sont très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Par l'ébullition de leur solution, ou même lorsqu'on les abandonne pendant longtemps à eux-mêmes, ils se dédoublent assez facilement en esprit-de-bois et en phosphites.

---

(1) Gössmann, *Comptes rendus*.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CIII, page 164 (nouvelle série, tome XXVII), août 1857.

(3) En traitant l'alcool ordinaire et l'alcool amylique par le protochlorure de phosphore, j'ai découvert il y a douze ans les acides éthylphosphoreux et amylphosphoreux tout à fait analogues à l'acide obtenu par M. Schiff.

(A. W.)

Le méthylophosphite de chaux renferme :

$$Ph \left\{ \begin{matrix} C^2\,H^3 \\ H\ \ Ca \end{matrix} \right\} O^6 + 2\,Aq,$$

et celui de baryte :

$$Ph \left\{ \begin{matrix} C^2\,H^3 \\ H\ \ Ba \end{matrix} \right\} O^6.$$

Sur les amides de l'acide phosphorique ; par M. Schiff (1).

(Second Mémoire.)

Acide phosphamique. — Lorsqu'on fait réagir du gaz ammoniac sec sur l'acide phosphorique anhydre, ce gaz est absorbé avec production de chaleur; il se forme dans cette réaction de l'acide phosphamique $\left\{ \begin{matrix} Az\,H,\ Ph\,O^2 \\ H \end{matrix} \right\} O^2$. On peut envisager cet acide comme dérivant du type $\left. \begin{matrix} Az\,H^4 \\ H \end{matrix} \right\} O^2$ par la substitution du radical tribasique $Ph\,O^2$, à 3 équivalents d'hydrogène. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\left. \begin{matrix} Ph\,O^2 \\ Ph\,O^2 \end{matrix} \right\} O^6 + 2\,Az\,H^3 = 3 \left\{ \begin{matrix} Az\,H,\ Ph\,O^2 \\ H \end{matrix} \right\} O^2 + 2\,HO.$$

L'acide phosphamique obtenu par la décomposition du sel de chaux, au moyen de l'acide sulfurique, constitue, à l'état de pureté, une masse solide et incristallisable.

Les phosphamates alcalins sont solubles, les autres sont insolubles, et forment des précipités cristallins et floconneux. On peut les préparer par double décomposition avec le phosphamate d'ammoniaque. On obtient ce sel lui-même en dissolvant dans l'eau et en neutralisant par l'ammoniaque le produit de la réaction de l'ammoniaque sur l'acide phosphorique anhydre. Par l'évaporation de cette solution on

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CIII, page 160 (nouvelle série, tome XXVII), août 1857.

obtient une masse cristalline qui constitue le phosphamate d'ammoniaque.

Les phosphamates de chaux, $AzHCaPhO^4$, et de baryte, $AzHBaPhO^4$, sont des précipités blancs qui deviennent anhydres lorsqu'ils sont séchés à 110 degrés, et qui sont fort peu solubles dans les acides étendus.

On obtient le phosphamate de fer $AzHFePhO^4 + 2Aq$, en précipitant le sulfate ferreux fortement acidulé par l'acide sulfurique à l'acide du phosphamate d'ammoniaque. C'est un précipité blanc volumineux qui se dissout complétement dans l'ammoniaque, en formant une liqueur pourpre. Cette solution, évaporée à siccité, laisse une masse amorphe d'un rouge de rubis, et qui constitue le phosphamate de ferrammonium, $AzH(AzH^3Fe)PhO^4$. On peut envisager cette curieuse combinaison comme de l'acide phosphamique dans lequel l'hydrogène basique est remplacé par un ammonium métallique $Az\left\{\begin{matrix}H^3\\Fe\end{matrix}\right\}$. Lorsque le produit de la réaction de l'ammoniaque sur l'acide phosphorique anhydre (phosphamate d'ammoniaque) est chauffé dans un courant de gaz ammoniac, la masse se boursoufle et se décompose. Lorsqu'on la traite par l'eau après le refroidissement, celle-ci dissout de l'acide phosphorique vitreux et laisse un corps jaune-rougeâtre qui a toutes les propriétés du phospham (phosphure d'azote). Ce mode de formation du phospham n'est pas sans intérêt, car il rappelle la formation de l'acétonitrile par le déboublement de l'acétate d'ammoniaque. Le phospham peut être envisagé comme le nitrile de l'acide phosphamique

$$\underbrace{AzH(AzH^4)PhO^4}_{\text{Phosphamate d'ammoniaque.}} = \underbrace{AzPhH}_{\text{Phospham.}} + 4HO.$$

En traitant du perchlorure de phosphore par l'ammoniaque, MM. Wöhler et Liebig ont obtenu une substance qu'ils ont nommée chlorophosphure d'azote. D'après

M. Gladstone, ce corps, en se dédoublant sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse ou d'ammoniaque, forme des acides particuliers renfermant à la fois du phosphore, de l'azote et de l'oxygène. Il est probable que l'acide qui se forme dans cette circonstance n'est autre que l'acide phosphamique. Sa formation devient facile à expliquer, si l'on adopte pour le chlorophosphure d'azote la formule $AzPCl^2$, proposée par Laurent. En effet,

$$\underbrace{AzPCl^2}_{\text{Chlorophosphure d'azote.}} + 3\underbrace{\left.\begin{matrix} AzH^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} AzH\,Ph\,O^2 \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Phosphamate d'ammoniaque.}} + 2\,AzH^4\,Cl + 2\,HO.$$

En terminant, nous rappellerons que l'on connaît aujourd'hui quatre acides amidés dérivant d'acides inorganiques, savoir :

L'acide sulfamique...... $\left.\begin{matrix} AzH^2,\ S^2O^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2,$

L'acide thionamique..... $\left.\begin{matrix} AzH^2,\ S^2O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2,$

L'acide phosphamique... $\left.\begin{matrix} AzH,\ PhO^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2,$

L'acide osmiamique.... $\left.\begin{matrix} AzOs^2O^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$

Sur l'iodure d'acétyle; par M. Guthrie (1).

Pour préparer ce composé, on traite l'acide acétique anhydre par le phosphore, et l'iode que l'on ajoute par petites portions. Pour 1 équivalent d'acide, on prend un peu plus de 1 équivalent de phosphore et un peu plus de 1 équivalent d'iode. On chauffe, et quand la réaction est terminée, on distille le liquide sur du phosphore sec. La plus grande

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CIII, page 335 (nouvelle série, tome XXVII), septembre 1857. L'auteur ignorait que M. Cahours a obtenu il y a quelque temps le même composé.

partie passe à 108 degrés. On agite le produit de la distillation avec du mercure, on décante et on rectifie, en recueillant à part ce qui passe à 108 degrés. L'iodure d'acétyle ainsi préparé est un liquide transparent toujours coloré en brun. Il répand des vapeurs à l'air. Son odeur est suffocante, sa saveur acide et corrosive, sa densité égale 1,98. L'eau le décompose instantanément en acide iodhydrique et en acide acétique. Sa composition est représentée par la formule

$$C^4 H^3 O^2, I.$$

Recherches sur le cerveau; par M. Muller. (Premier Mémoire.)

Nous nous bornons à donner les conclusions de ce travail, que l'auteur résume de la manière suivante :

1°. Le cerveau de l'homme contient une petite quantité de créatine.

2°. On ne trouve pas cette substance dans le cerveau du bœuf; elle paraît y être remplacée par la leucine ou par un homologue de ce corps azoté.

3°. Dans le cerveau de l'homme et dans celui du bœuf, on rencontre une petite quantité d'acides gras volatils, $C^n H^n O^4$.

4°. L'un et l'autre renferment beaucoup d'acide lactique.

5°. Le cerveau du bœuf contient une petite quantité d'acide urique et une quantité notable d'inosite, $C^{12} H^{12} O^{12}$ (2).

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CIII, page 131 (nouvelle série, tome XXVII), août 1857.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLVIII, page 380.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Extraits par M. VERDET.

Sur la propagation de l'électricité dans les électrolytes; par M. Clausius (1).

Dans un Mémoire sur la chaleur dégagée par les courants électriques, qui a été analysé dans ces *Annales* (2), M. Clausius a donné, pour représenter la quantité de chaleur dégagée pendant l'unité de temps dans une portion quelconque d'un corps solide, l'expression suivante :

$$H = Ak \int V \frac{dV}{dN} d\omega$$

où A représente l'inverse de l'équivalent mécanique de la chaleur, k la conductibilité électrique du solide considéré, V le potentiel de l'électricité libre à la surface des conducteurs qui composent le circuit, $d\omega$ un élément de la surface qui limite la portion de conducteur dont il s'agit, $\frac{d}{dN}$ une différentiation exécutée suivant la normale à cet élément, l'intégrale étant étendue à toute cette surface limite.

Il semble, au premier abord, que cette formule ne puisse convenir aux électrolytes, car, si dans un conducteur solide on peut regarder le travail des forces électriques comme uniquement employé à produire de la chaleur, on peut se demander si dans un électrolyte une portion de ce travail n'est pas absorbée par la décomposition de l'élec-

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CI, page 338 (juillet 1857).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLII, page 122.

trolyte. Mais avec un peu d'attention on reconnaît que si l'on considère une portion d'électrolyte qui ne renferme pas d'électrode, le travail négatif dû à la décomposition d'un nombre quelconque de molécules de l'électrolyte est exactement compensé par le travail positif dû à la reconstitution simultanée d'un égal nombre de molécules. La formule doit donc s'appliquer au cas des électrolytes comme au cas des conducteurs solides.

Ce premier point établi, M. Clausius examine de plus près la manière dont s'opèrent les décompositions électrochimiques, et il se trouve conduit à signaler une contradiction qui existe, à son avis, entre les idées généralement admises d'après Grotthuss et Faraday et l'expérience. Si l'on conçoit un électrolyte liquide comme formé de molécules composées, demeurant en repos ou oscillant simplement autour de leur position d'équilibre, et qu'une force électrique vienne à agir sur ce liquide, laquelle tende à porter l'élément électronégatif et l'élément électropositif (1) de chaque molécule dans des directions opposées, l'effet de cette force sera double. D'abord, en faisant tourner les molécules sur elles-mêmes, elle leur donnera à toutes une direction commune, de manière que les éléments électronégatifs et les éléments électropositifs se trouvent respectivement du côté où la force électrique tend à les porter. Ensuite les éléments de chaque molécule se sépareront et marcheront en sens opposé, de façon que l'élément électropositif d'une molécule se combine avec l'élément électronégatif de la molécule suivante, et ainsi de suite. « Mais, ajoute M. Clausius, pour séparer les deux éléments d'une molécule composée, une force d'une grandeur déterminée est nécessaire, et l'on est ainsi conduit à la conclusion qu'aussi longtemps que la

(1) Ces éléments ne sont autre chose que les molécules simples ou composées qui se dégagent séparément à la surface des deux électrodes, les *ions* de M. Faraday.

force qui agit sur les molécules du conducteur n'atteint pas cette grandeur, la décomposition est impossible, et qu'aussitôt qu'elle atteint cette grandeur, un grand nombre de molécules sont simultanément décomposées. En d'autres termes, aussi longtemps que la force est au-dessous d'une certaine limite, il n'y a pas de courant, et dès que cette limite est dépassée, il naît subitement un courant intense. »

Cette conclusion est évidemment contraire à l'expérience. Pour y échapper, M. Clausius a recours aux idées sur la constitution des liquides, qu'il a développées dans son Mémoire *sur la nature du mouvement appelé chaleur* (1). On se rappellera qu'il a considéré dans ce Mémoire les molécules d'un liquide comme animées de mouvements de translation aussi bien que de mouvements de rotation ou d'oscillation, de façon qu'elles échangent incessamment leur place l'une avec l'autre, en restant simplement assujetties à la condition de l'invariabilité de leurs distances moyennes. Or, si l'on considère deux molécules A et B, rapprochées l'une de l'autre par suite de ce mouvement jusqu'à une distance très-petite par rapport à leur distance moyenne, on conçoit qu'il puisse arriver que, dans certains cas, l'attraction de l'élément négatif de la molécule A sur l'élément positif de la molécule B dépasse l'attraction réciproque des deux éléments d'une même molécule ; s'il en est ainsi, l'élément négatif de la molécule A se combinera avec l'élément positif de la molécule B, et les deux autres éléments, savoir l'élément positif de la molécule A et l'élément négatif de la molécule B, pourront, soit se combiner ensemble, soit se porter sur d'autres molécules composées qu'ils décomposeront à leur tour, et ainsi de suite. Il se produira ainsi constamment des doubles décompositions soit entre deux molécules seulement, soit entre les molécules d'une série plus ou moins nombreuse, mais tou-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IV, page 497.

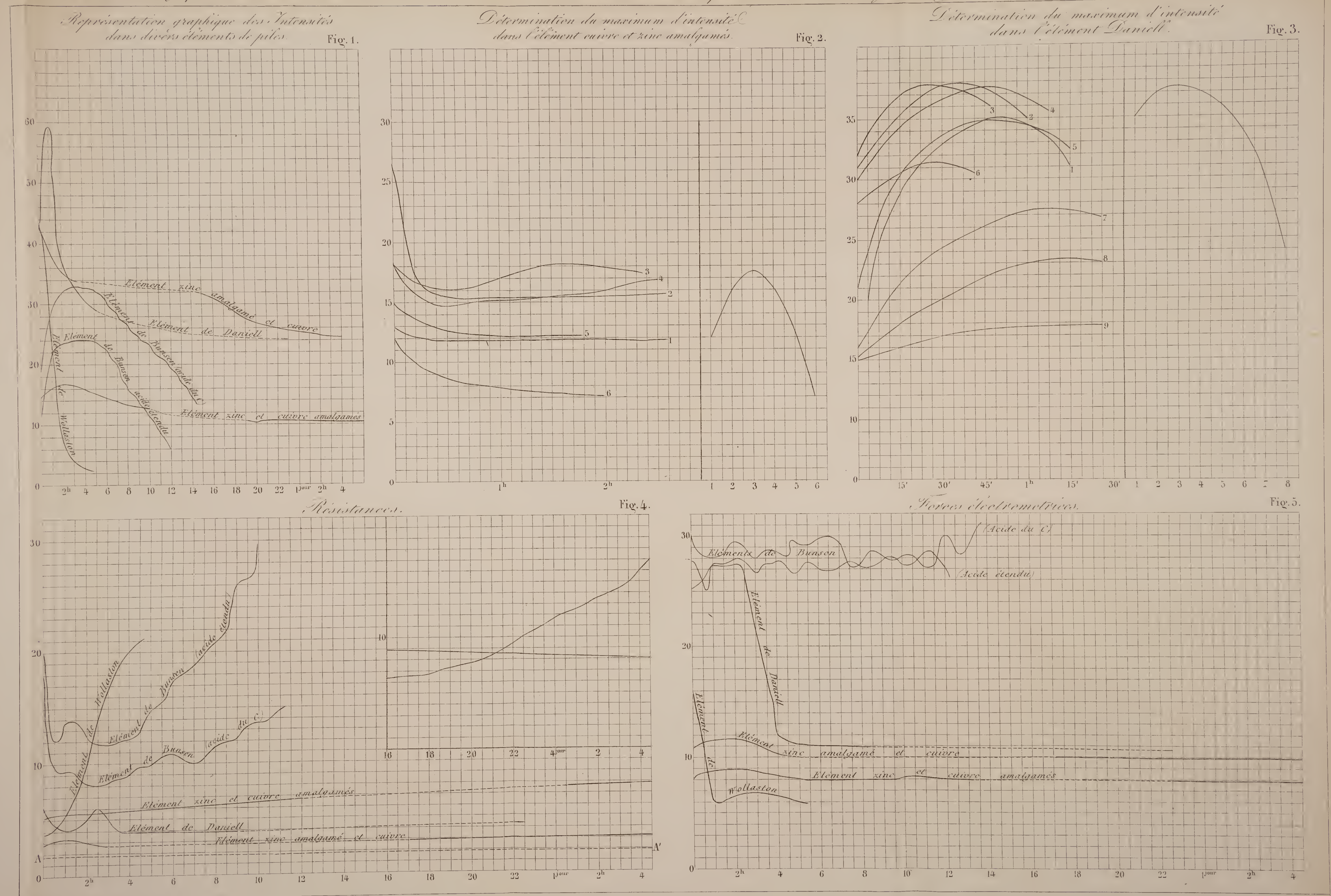
jours fermée. Il est clair qu'aucun signe extérieur n'accusera l'existence de ces doubles décompositions, quelque nombreuses qu'elles puissent être. Soit maintenant une force électrique agissant sur un liquide constitué de cette façon, son effet sera une tendance à diriger vers l'électrode positive tous les éléments négatifs, et vers l'électrode négative tous les éléments positifs. Il résultera de là une certaine régularité dans les mouvements absolument irréguliers dus aux doubles décompositions réciproques des molécules liquides. Par conséquent, si l'on considère une section du liquide perpendiculaire à la direction du courant, il y aura un plus grand nombre d'éléments positifs qui traverseront cette section dans la direction de l'électricité positive que dans la direction inverse, et le contraire aura lieu pour les éléments négatifs, tandis qu'avant l'établissement du courant chaque section était traversée dans les deux sens opposés par le même nombre d'éléments positifs ou par le même nombre d'éléments négatifs, à cause de l'irrégularité absolue des mouvements du liquide. Ce changement est, suivant M. Clausius, le seul effet du passage du courant. Il a pour résultat la mise en liberté d'un certain nombre d'éléments positifs à l'électrode négative et d'un nombre égal d'éléments négatifs à l'électrode positive. Comme d'ailleurs l'action dont il s'agit doit être sensible, quelque faible que soit la force électrique qui la produit, la difficulté signalée par M. Clausius disparaît (1).

---

(1) Il me semble résulter des principes de M. Clausius une conséquence incompatible avec l'expérience. C'est que, quelque puissantes que soient les forces électriques mises en jeu, le nombre des molécules décomposées en un temps donné ne peut pas excéder le nombre des molécules qui échangent spontanément leurs éléments lorsqu'aucun courant ne traverse le liquide; en d'autres termes il n'est pas possible que la proportionnalité de l'intensité du courant et de l'action chimique se maintienne indéfiniment quelle que soit l'intensité du courant. D'ailleurs, la difficulté à laquelle M. Clausius se propose d'échapper ne disparaît-elle pas si l'on adopte sur la propagation du courant dans un électrolyte des idées semblables à celles que M. Magnus a développées dans ses *Recherches électrolytiques*? (V.)

M. Clausius voit une confirmation de son hypothèse dans le fait bien connu de l'accroissement de conductibilité qui résulte pour tous les liquides électrolysables d'une élévation de température. Le mouvement des molécules du liquide devenant plus vif par son élévation de température, les décompositions réciproques des molécules deviennent plus faciles.

Il rappelle enfin que, dans son Mémoire sur la théorie de l'éthérification, M. Williamson a été conduit, par des considérations purement chimiques, à considérer les molécules d'un liquide composé comme échangeant sans cesse leurs éléments l'un avec l'autre. On trouvera les développements de M. Williamson à ce sujet dans le tome LXXVII des *Annalen der Chemie und Pharmacie.*



N. Rémond imp. r. Vieille-Estrapade 15. Paris. Dulos sc.

SUR LA CORRÉLATION DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES CORPS;

PAR M. A. MASSON.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, dans la séance du lundi 2 mars 1857.

PREMIÈRE PARTIE.

VITESSE DU SON DANS LES CORPS.

CHAPITRE I. — VITESSE DU SON DANS LES SOLIDES.

§ I. — *Rapport entre la vitesse du son et les propriétés physiques des corps solides.*

Mes travaux sur l'élasticité des corps solides (*) m'ont conduit à comparer l'allongement qu'un corps éprouve par la chaleur à celui qu'on produit par la traction. J'ai trouvé qu'on pouvait admettre, en ayant égard aux défauts de certains coefficients, qu'une même quantité de chaleur produisait toujours un même effet mécanique (**).

Pour démontrer ce principe, j'ai cherché la quantité de chaleur capable d'allonger un corps solide autant que le ferait une force égale à 1 kilogramme, et j'ai trouvé cette quantité constante.

Soit E l'allongement que prend un corps sous un poids SD égal au sien. La longueur de ce corps est de 1 mètre, sa section est exprimée par S et sa densité par D. Soit en outre λ l'allongement qu'il prendrait pour l'unité de poids, nous aurons

$$(1) \qquad \lambda = \frac{E}{SD}.$$

Désignons par c sa chaleur spécifique, et par Δ son coef-

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome III, page 451.
(**) *L'Institut*, tome II, page 265, 1843.

ficient de dilatation linéaire. S'il faut un nombre x de calories pour le dilater de λ, nous obtiendrons la relation

$$(2) \qquad \frac{c\,\mathrm{SD}}{\Delta} = \frac{x}{\lambda}.$$

Remplaçant λ par sa valeur (1), on trouve

$$(3) \qquad x = \frac{\mathrm{E}\,c}{\Delta}.$$

On peut s'assurer que x est à peu près constant pour tous les corps.

Dans cette dernière formule (3) x vaut $\frac{2}{\mathrm{A}}$. A représente l'équivalent mécanique de la chaleur, c'est-à-dire le nombre de kilogrammètres produits par une calorie; nous verrons bientôt que $\mathrm{A} = 420^{\mathrm{kgm}}$.

La formule

$$(4) \qquad \frac{1}{\mathrm{E}} = \frac{\mathrm{A}\,c}{2\,\Delta}$$

a été établie par M. Kupffer (*), qui l'a vérifiée par plusieurs expériences.

L'illustre directeur de l'observatoire physique central de Saint-Pétersbourg, à la bienveillance duquel nous devons de connaître les travaux de cet établissement remarquable, arrive à cette formule par le raisonnement suivant :

E' représente le nombre de kilogrammes qui doublerait la longueur d'un corps prismatique ayant pour section 1 mètre carré et pour hauteur 1 mètre. Le travail produit par E' sera évidemment $\mathrm{E}'^{\mathrm{km}}$.

Si maintenant on échauffe ce corps de 1 degré, il prendra 1000 cD calories, et il se dilatera de Δ. Mais si la chaleur agissait dans une seule direction, l'allongement serait de

---

(*) *Comptes rendus annuels, etc.*, 1850. — *Bulletin de la Société des sciences physiques et mathématiques de l'Académie impériale de Saint-Pétersbourg*, tome X. — *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXVI, page 310.

2Δ, et, par conséquent, pour s'allonger seulement de 1 mètre, le corps prendra $\frac{1000\,c\,D}{2\Delta}$ calories. Dans ce cas, le travail produit sera $\frac{A.1000\,c\,D}{2\Delta}$, que nous devrons égaler à E'; et comme $E' = \frac{1000\,D}{E}$, nous aurons définitivement $\frac{AC}{2\Delta} = \frac{1}{E}$.

Laplace a démontré (1) qu'en désignant par a la vitesse du son dans un corps solide, et par g l'accélération due à la pesanteur, on avait la relation

$$(5) \qquad a = \sqrt{\frac{g}{E}};$$

substituant dans la formule (4) cette nouvelle valeur de $E = \frac{a^2}{g}$, nous obtenons la formule

$$(6) \qquad a^2 = \frac{g\,A\,c}{2\Delta},$$

qui nous fera connaître le coefficient de dilatation par la détermination de a, puisque g et A sont des constantes bien déterminées.

Suivant Dulong, on a $c\alpha = m$ pour les corps simples; α représente l'équivalent chimique, et m une constante comprise entre 38 et 42. Cette loi nous donne la relation suivante, équivalente à celle donnée par M. Élie Ritter (*) :

$$a^2 = \frac{g\,A\,m}{2\Delta\alpha}.$$

M. Lamé a publié, dans ses *Leçons sur la théorie mathématique de l'élasticité des corps solides*, des formules essentiellement différentes de celles que nous devons à Laplace, Navier et Poisson.

(*) Note sur une relation entre le volume atomique, le coefficient de dilatation et le coefficient d'élasticité des corps chimiquement simples. Genève, 1843.

Je me propose, lorsque j'aurai suffisamment étudié l'ouvrage de M. Lamé, de comparer à l'expérience les résultats théoriques de ce géomètre physicien, dont les idées sur la constitution des corps sont les seules qu'on puisse admettre dans l'état actuel de la science.

§ II. — *Détermination de la vitesse du son dans les corps solides.*

La vitesse du son déduite des vibrations longitudinales d'une verge métallique augmente pour un même diamètre avec la longueur de cette verge. Ce fait, que j'ai constaté anciennement, ne me permettait pas d'employer des tiges, et, dans mes expériences nouvelles, je les ai remplacées par des fils d'un très-petit diamètre. Ceux dont je me suis servi avaient $1^m,50$ de longueur; en les passant à la filière, je ne m'arrêtais qu'après avoir obtenu des diamètres pour lesquels le son restait invariable, alors même qu'on les diminuait encore; la limite supérieure de mes diamètres était de $0^{mm},9$, et la limite inférieure de $0^{mm},1$.

Je fixais les fils horizontalement entre des mâchoires en fonte d'un grand poids, placées aux extrémités d'une petite poutre en chêne montée sur deux supports. Je n'avais pas à craindre pour mes fils l'influence des vibrations de l'appareil. Pour des métaux mous comme le plomb, les fils étaient disposés verticalement.

Arrêté d'abord dans un des étaux par une de ses extrémités, le fil métallique passait sur une poulie et recevait à son autre extrémité un poids convenable pour le tendre. Cela fait, on serrait le fil dans la seconde mâchoire; des lames de plomb garnissaient les surfaces qui pressaient les fils.

Les métaux arrangés comme il vient d'être dit, sont mis en vibration en les frottant légèrement avec le pouce et l'index qu'on enduit de colophane en poudre. Par ce moyen, on a le sentiment de la pression qu'on exerce, et les surfaces frottantes ne possèdent que de faibles dimensions. Les sons

sortent très-purs, et l'on détermine leurs nombres de vibrations à l'aide d'un sonomètre pourvu d'une corde métallique d'un très-petit diamètre, accordée sur un diapason qui donne ut_3 correspondant à 512 vibrations. La corde dont la longueur est de 1 mètre sonne ut_2. Je me suis assuré de la parfaite homogénéité du laiton dont elle est formée.

Dans toutes mes expériences, j'ai pris un grand nombre d'harmoniques sur chaque corde, et j'ai déterminé leurs valeurs. J'ai constaté par ce moyen que mes fils étaient très-homogènes, et que la loi de Bernoulli était parfaitement exacte. Dans les métaux qui vibrent longitudinalement, nous ne rencontrons plus, comme dans les gaz, ces réactions du corps sonore sur celui qui excite ses vibrations, et la théorie mathématique est alors pleinement confirmée par l'expérience.

J'ai opéré généralement sur des métaux très-purs.

L'or et l'argent sortaient de l'Hôtel des Monnaies. J'ai employé du cuivre natif que je dois à l'obligeance de M. Rivot, qui a constaté sa pureté; j'ai pris du cuivre réduit par l'électricité dans du sulfate pur. Enfin j'ai préparé du cuivre très-pur et cristallisé, en réduisant du sulfate pur par du glucose. Ces cuivres fondus avec du borax ou du bicarbonate de soude pur ont été tirés en fil.

Le plomb a été réduit de l'acétate très-pur et cristallisé en gros cristaux.

Le cobalt et le nickel m'ont été donnés par M. Deville.

Le cadmium, que je dois à M. Rousseau, faisait partie de la collection de métaux purs qu'il a présentée à l'Exposition universelle.

Le palladium fondu m'a été fourni par M. Rousseau, qui m'a garanti sa pureté. L'étain a été réduit de son oxyde pur; le zinc, le fer, le laiton et l'acier ont été pris dans le commerce.

J'ai réuni dans un tableau le résumé de toutes mes expériences. J'ai pris pour base de mes calculs les densités déter-

minées par M. Wertheim (*), et pour vitesse du son dans l'air à 0 degré le nombre 333 mètres adopté par M. Dulong. J'ai préféré ce nombre, qui rend les calculs plus faciles, à la valeur 332,244 que prennent quelques physiciens, d'après les expériences de M. Moll, exécutées en 1823.

Les chaleurs spécifiques sont celles qu'a publiées M. Regnault.

Mes expériences sont résumées dans le tableau suivant, n° I. J'ai représenté par L la longueur de la corde du sonomètre qui donnait l'unisson du fil. Toutes les autres colonnes sont suffisamment désignées.

En comparant les coefficients de dilatation linéaire observés directement à ceux que donne la vitesse du son, on voit, qu'excepté pour le zinc, les différences ne sont pas plus grandes que celles qui existent entre les observations de plusieurs auteurs.

Nous ne connaissons pas encore les raisons de ces différences, mais on ne peut méconnaître une loi parce qu'elle est quelque peu troublée par des causes encore inconnues (**).

Depuis la présentation de ce travail à l'Institut, j'ai déterminé la densité de mes fils par la méthode d'Archimède. J'ai reconnu que la méthode du flacon présente des causes d'erreur et j'ai dû la rejeter malgré l'avantage qu'on peut y trouver d'obtenir les densités à 0 degré.

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XII, page 441.

(**) J'ai souvent répété mes expériences pour connaître s'il était survenu quelque changement d'élasticité dans mes fils, soit par le temps, soit par la température. Je n'ai trouvé aucune différence appréciable dans les sons déterminés à diverses époques.

Densité des solides en fils écrouis.

CORPS.	DENSITÉ.	TEMPÉRATURE en degrés centigrades.
Or	18,61	15,5°
Aluminium en fil	2,77	12,5
Aluminium fondu	2,77	15,0
Argent	10,577	17,0
Platine fondu	21,33	17,0
Palladium fondu	12,096	17,0
Cadmium pur	8,619	17,0
Cuivre	8,911	11,5
Zinc	7,171	12,0
Étain	7,24	12,0
Plomb	11,254	13,5

Tableau N° I. — VITESSE DU SON DANS LES SOLIDES.

SUBSTANCES.	L CORDE du sonomètre.	VITESSE du son, celle de l'air = 1.	DENSITÉS.	DILATATION LINÉAIRE Calculée.	DILATATION LINÉAIRE Observée.	E ALLONGEMENT de 1 mètre d'un corps sous un poids égal au sien. Calculé.	E' ALLONGEMENT pour 1 kilog. de 1 mètre de longueur et de 1 millim. carré de section. Calculé.	e POIDS EN KILOGRAMMES qui doublerait une verge de 1 mètre de longueur et de 1 millimètre carré de section. Calculé.	e Observé.
	mm			0,0000	0,0000	0,00000	0,000	kil	kil
Or	184,0	6,267	18,514	15328	155155	2250	12151	8247	6794
Laiton	110,0	10,483	8,247	16623	18667	08429	102208	9783	9446
Cuivre	101,0	11,417	8,933	13318	171224	066652	074614	13403	"
Argent	145,0	7,953	10,369	16726	190974	13971	13474	7421	7080
Platine	137,0	8,417	21,166	085172	085655	12506	059059	16932	15924
Platine fondu	137,0	8,417	"	"	"	"	"	"	"
Fer	75,0	15,38	7,748	092605	123504	038752	050017	19993	18571
Zinc	103,5	11,142	7,008	14302	294167	071277	10171	9832	"
Plomb pur	290,0	3,976	11,169	30854	284836	501451	44897	2227	"
Plomb ordinaire	274,0	4,20	"	"	"	"	"	"	"
Étain	146,0	7,898	7,13	16514	193765	13985	19123	5229	"
Aluminium	74,5	15,477	2,67	18388	"	037418	14014	7135	"
Cadmium	153,0	7,55	8,665	18474	"	15518	17918	5584	"
Palladium	117,5	9,81	11,350	11441	10000	091914	081168	12320	"
Acier	77,5	14,88	"	"	"	"	"	"	"
Cobalt (*)	54,0	14,23	7,812	098119	"	043683	070396	14205	"
Nickel (**)	"	14,94	8,279	089922	"	039418	047612	21003	"

(*) Le cobalt avait 1 mètre de longueur. (**) Le nickel avait $0^m,7$ de longueur.

Chapitre II. — De la vitesse du son dans les gaz et les vapeurs.

§ I. — *Expression mathématique de la vitesse du son dans les gaz.*

Laplace a découvert la véritable expression mathématique de la vitesse du son dans les gaz en s'appuyant sur des considérations physiques très-remarquables que je regrette de ne pouvoir rappeler en les comparant à quelques idées nouvelles sur la constitution moléculaire des corps (*).

La vitesse du son a pour valeur

$$V = \sqrt{\frac{e}{D}}\,K. \qquad (1)$$

V vitesse du son ; e élasticité du gaz ; D sa densité ; K rapport de ses chaleurs spécifiques.

On peut donner de cette formule une démonstration élémentaire, qui fera bien comprendre l'intervention du rapport K dans la formule de Newton. Nous devons à M. Babinet la première partie de cette démonstration. Soit e l'élasticité d'un gaz dans lequel on produit un ébranlement par un excès de pression ε qui dure un temps θ, en agissant sur l'unité de masse ; si l'on désigne par m la masse comprimée, la force d'impulsion sera $m\varepsilon\theta$. En représentant par x la vitesse de propagation de l'ébranlement, la masse ébranlée dans le temps θ sera $mx\theta\delta$, en nommant δ l'excès de la densité actuelle de la couche ébranlée sur la densité qu'elle possédait avant la compression.

La quantité de mouvement acquise par cette masse sera $mx\theta\delta . x = mx^2\theta\delta$. On aura donc l'équation suivante

---

(*) Laplace, *Mécanique céleste*, tome V, pages 126 et 136. — Mossotti, *Sur les forces qui régissent la constitution intérieure des corps*, Turin, 1836. — Lamé, *Leçons sur la théorie mathématique de l'élasticité des corps solides*, page 334.

entre la force d'impulsion et la quantité de mouvement

$$m\varepsilon\theta = mx^2\theta\delta$$

ou

(2) $$x = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\delta}}.$$

Soient D la densité du gaz pour la pression e et la température T°, et D_0 sa densité pour la température 0° et la pression normale e_0 ; on a la relation

(3) $$e = \frac{e_0 D}{D_0}(1 + \alpha T),$$

dans laquelle α représente le coefficient de dilatation des gaz. L'unité de volume d'un gaz qui se dilate en passant de T° à (T + 1)°, augmente de $\frac{\alpha}{1+\alpha T}$, en absorbant une quantité de chaleur égale à K — 1, si l'on prend pour unité sa chaleur spécifique à volume constant. Nous voyons par ce qui précède que si l'on comprime l'unité de volume d'un gaz pris à T° de $\frac{\alpha}{1+\alpha T}$, sa température s'élèvera de (K — 1)°. Mais $\frac{\delta}{D}$ représente sensiblement la variation de l'unité de volume correspondant à un accroissement de pression ε ; en désignant par t l'accroissement de température qui suivra cette compression, on aura

(4) $$\frac{\alpha}{1+\alpha T} : K - 1 = \frac{\delta}{D} : t.$$

Mais puisque e croissant de ε, T augmente de t et D de δ, on tirera de l'équation (3)

$$e + \varepsilon = \frac{e_0}{D_0}(D + \delta)[1 + \alpha(T + t)],$$

ou, en mettant pour e sa valeur (3),

(5) $$\varepsilon = \frac{e_0}{D_0} D\alpha t + \frac{e_0}{D_0}\delta[1 + \alpha(T + t)].$$

Des équations (3) et (4) on déduit

$$\frac{e_0}{D_0} = \frac{e}{D(1 + \alpha T)}$$

et

$$\frac{\alpha t}{1 + \alpha T} = \frac{\delta(K - 1)}{D},$$

valeurs qui substituées dans l'équation (5) donnent

(6) $$\varepsilon = e\left[\frac{\delta}{D} K + \frac{\delta^2}{D^2}(K - 1)\right].$$

En négligeant $\frac{\delta^2}{D^2}$, qui est un infiniment petit du second ordre, en présence de $\frac{\delta}{D}$, ou, ce qui revient au même, en passant à la limite de ε pour rendre au phénomène toute sa continuité, on obtient

$$\varepsilon = \frac{e\delta}{D} K,$$

et

$$x = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\delta}}$$

devient

(7) $$x = \sqrt{\frac{e}{D}} K.$$

Si g désigne le double de l'espace parcouru par un corps pesant pendant la première seconde de sa chute et H la hauteur de la colonne de mercure qui exerce en chacun des points de sa base une pression égale à celle du gaz, on aura

(8) $$V = \sqrt{\frac{g \cdot 0^m,76 \Delta(1 + \alpha T)}{D_0} K};$$

Δ densité du mercure, D_0 densité du gaz à la température de 0 degré et sous la pression $0^m,76$, T température du gaz.

Nous prendrons dans tous nos calculs pour l'air

$$g = 9^m,8086 \ (*),$$
$$\Delta = 13^m,59599 \ (**),$$
$$D_0 = 0^m,0012931873 \ (***),$$
$$V = 333 \text{ mètres à 0 degré},$$
$$K = 1,414845 \ (****).$$

§ II. — *Détermination du rapport des chaleurs spécifiques des gaz.*

La vérification de la formule (8) exige la connaissance du coefficient K qu'on peut déterminer directement par un procédé indiqué par Laplace et décrit dans la plupart des Traités de Physique. Clément et Desormes (*****), Gay-Lussac et Welter (******) ont trouvé, pour l'air atmosphérique, les valeurs de K suivantes : 1,354 et 1,37244. Ce rapport K est, d'après Gay-Lussac et Welter, indépendant de la température et de la pression. Ils ont opéré entre les limites de pression 144 millimètres et 1460 millimètres et depuis — 20 degrés jusqu'à 40 degrés.

Les nombres précédents étant placés au lieu de K dans la formule (8) donnent une vitesse du son qui est à très-peu près d'accord avec l'expérience. Comme on pouvait attribuer au hasard les résultats obtenus pour un seul gaz, j'ai fait quelques expériences sur l'air et d'autres gaz, tels que l'acide carbonique et l'hydrogène.

J'ai employé la méthode de Gay-Lussac et Welter : je condensais d'abord le gaz pour le laisser se dilater subite-

---

(*) Francoeur, *Traité de Géodésie*, page 257.

(**) Regnault, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome XXI.

(***) Regnault, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome XXI.

(****) Calculé par la formule (8).

(*****) *Journal de Physique*, novembre 1819, et *Mécanique céleste*, tome V, page 148.

(******) *Mécanique céleste*, tome V, page 153, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XX, page 266.

ment; par ce moyen j'évitais la rentrée de l'air et l'altération du gaz très-sec et très-pur sur lequel j'opérais. Mon ballon était plongé dans une grande cuve pleine d'eau placée dans une cave dont la température était invariable, ainsi qu'on pouvait s'en assurer par un thermomètre très-sensible placé dans la cuve. Le manomètre du ballon était formé d'un tube en U contenant de l'acide sulfurique concentré; la branche ouverte communiquait à un tube desséchant; les hauteurs des colonnes liquides étaient mesurées avec un très-bon cathétomètre. J'opérais toujours par un beau temps, aux époques de la journée pour lesquelles le baromètre atteint son maximum ou son minimum, de sorte que, pendant une opération, la pression barométrique ne changeait pas. La plus petite variation atmosphérique était manifestée par un appareil composé d'un petit ballon plongé dans la cuve et plein d'air sec dont le changement de force élastique était donné par un petit manomètre à acide sulfurique. P′ et P″ désignant la pression du gaz au commencement et à la fin de l'expérience et P représentant la pression atmosphérique, on sait qu'on obtient l'équation

$$K = \frac{P' - P}{P' - P''};$$

si nous posons

$$P' - P = E,$$
$$P'' - P = e,$$

il vient

$$K = \frac{E}{E - e},$$

la valeur de K est alors exprimée par le rapport de deux colonnes d'acide sulfurique. Il est facile de voir que la plus petite variation atmosphérique exerce une grande influence sur cette valeur. En prenant toutes les précautions ci-dessus indiquées, j'ai trouvé pour l'air 1,4196 (*); ce nombre

(*) Péclet, *Traité de Physique*, tome I, page 571, 4e édition.

est la moyenne de plus de trente expériences, qui toutes ont surpassé 1,405.

L'acide carbonique à fourni $K = 1,30$ et l'hydrogène 1,376. Ce dernier nombre est un peu faible. Il faut peut-être attribuer sa faiblesse à deux causes :

1°. La grande vitesse d'écoulement de ce gaz, et 2° sa conductibilité calorifique.

Si le procédé de Laplace ne comporte pas l'exactitude qu'exigent des expériences qui doivent être précises, je crois cependant que les résultats que j'ai obtenus suffisent pour établir la vérité de la formule de notre grand géomètre. Je pouvais donc espérer de conclure de la vitesse du son la valeur de K pour tous les gaz et par suite leurs chaleurs spécifiques à volume et à pression constants.

§ III. — *Notions sur la théorie mécanique de la chaleur.*

La chaleur spécifique des gaz à pression constante ou à volume constant est donnée par la connaissance du coefficient K, si l'on admet cette hypothèse de Dulong : Les chaleurs spécifiques des gaz sous volume constant et rapportées à l'unité de volume, sont en raison inverse des élévations de température produites dans ces gaz par une même compression. Cette hypothèse peut être légitimée de deux manières, soit par la théorie mécanique de la chaleur confirmée par un grand nombre de faits, soit par la détermination directe des chaleurs spécifiques des gaz à pression constante, et leur comparaison avec les mêmes valeurs conclues de la vitesse du son. Les expériences de Laroche et Bérard ont justifié les idées de Dulong; voyons maintenant si nous les trouverons d'accord avec les notions que nous possédons sur la puissance motrice du feu.

J'ai précédemment établi par les expériences de M. Kupffer et les miennes, qu'une même quantité de chaleur employée à dilater les corps solides produit le même travail

que toute autre force constante agissant sur ces corps pour les allonger ou les comprimer.

M. Joule a publié plusieurs Mémoires dans lesquels il a réussi à établir que des forces quelconques mises en jeu pour produire de la chaleur engendraient un nombre de calories toujours proportionnel au travail mécanique développé. C'est ainsi que les courants magnéto-électriques (*), le frottement des liquides et des solides (**) développent dans tous les cas une quantité de chaleur proportionnelle au travail moteur.

J'adopterai donc le principe suivant, admis par plusieurs physiciens ou géomètres : Dans tous les cas où un travail mécanique est produit par la chaleur, il y a une consommation de chaleur proportionnelle au travail produit, et, réciproquement, cette quantité de chaleur peut être régénérée au moyen d'un travail mécanique égal au précédent.

Ce principe important et fécond, qui a pour lui la sanction de l'expérience et des faits, nous permet d'établir simplement la loi de Dulong, et de donner la véritable valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur.

Considérons un cylindre ayant une base invariable de 1 mètre carré; il contient 1 kilogramme d'air pressé par un piston dont le poids est négligeable, mais qui supporte la pression atmosphérique P. Le volume du gaz étant V et sa température T, le travail produit par sa dilatation sera, si on l'échauffe de 1 degré,

$$(a) \qquad \frac{\alpha V P}{1 + \alpha T}.$$

Si nous désignons par D la densité du gaz sous la pression P et la température T, par D_0 sa densité à 0° et sous la

---

(*) *Philosophical Magazine,* 3e série, tome XXIII. — *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XXXIV, page 504.

(**) *Transactions philosophiques,* 1850. — *Annales de Chimie et de Physique,* tome XXXV, page 121. — *Poggendorff's Annalen,* tome IV, page 601.

pression P_0, on aura

$$V = \frac{1^{mc}}{D \times 1000}$$

et

$$D = \frac{D_0}{P_0} \cdot \frac{P}{1 + \alpha T}.$$

Si nous substituons ces valeurs dans (a), nous aurons

$$(b) \qquad Tr = \frac{\alpha P_0}{1000 D_0}.$$

Soient maintenant c et c' les chaleurs spécifiques de l'air à pression constante et à volume constant : si le gaz s'échauffe sans se dilater, comme il pèse 1 kilogramme, il absorbera c'; mais s'il se dilate, il prendra c calories; donc $c - c'$ est la quantité de chaleur consommée, anéantie, pour produire le travail extérieur (b) dû à la dilatation. En appelant A le travail mécanique de la chaleur, on obtient l'équation

$$(c) \qquad A(c - c') = \frac{\alpha P_0}{1000 D_0},$$

et comme $K = \frac{c}{c'}$ on peut la transformer en celle-ci :

$$D_0 c'(K - 1) = \frac{\alpha P_0}{1000 A},$$

qui est la loi de Dulong.

On peut lui donner cette forme

$$A c \frac{(K - 1)}{K} = \frac{\alpha P_0}{D_0 \cdot 1000},$$

qui conduit pour A au nombre 420, en prenant pour c 0,2377, trouvé par M. Regnault.

Le principe qui nous a fourni une démonstration aussi simple qu'exacte de la loi de Dulong, et qui nous a donné la véritable valeur de A, va nous conduire à des conséquences nouvelles et remarquables dont nous aurons besoin dans nos travaux ultérieurs sur la corrélation des propriétés physiques des corps.

Nous avons emprunté à un Mémoire de M. Clausius (*) les principaux éléments de la démonstration suivante d'une théorie qu'il a fondée par ses importants travaux.

La chaleur, en agissant sur les corps, produit deux effets : l'un qui est moléculaire et qui dépend de la nature des corps, c'est le *travail intérieur ;* l'autre qui est destiné à vaincre des influences extérieures, c'est le *travail extérieur.* Lorsqu'un corps, partant d'un état initial, éprouve une série de changements et revient ensuite à son premier état, tous les travaux intérieurs s'annulent mutuellement. En effet, s'il restait une certaine quantité de travail positif ou négatif, on pourrait produire avec cet excès un travail extérieur ou un dégagement de chaleur, et en répétant l'opération, on créerait de rien, dans certains cas, du travail ou de la chaleur, et dans d'autres cas on perdrait du travail ou de la chaleur sans aucune compensation, ce qui est généralement reconnu impossible.

Quant au travail extérieur, il n'est pas toujours compensé exactement par le retour du corps à son état initial, il dépend des influences extérieures qui agissent sur le corps pendant qu'il subit ses changements d'état.

Soit Q la chaleur totale qu'il faut communiquer au corps pour changer son état : Q sera pris négativement, si l'on doit enlever de la chaleur à ce corps ; nous partagerons cette quantité Q en trois parties :

1°. Celle qui augmente la température du corps;

2°. Celle qui produit le travail intérieur;

3°. La portion qui développe le travail extérieur.

Nous désignerons par U la somme des deux premières qui sont indépendantes de la manière dont le changement s'est opéré, puisque le corps, revenant à son premier état, doit reproduire, comme nous l'avons dit plus haut, ces quantités de chaleur.

(*) *Poggendorff's Annalen*, tome XCIII, page 481.

La troisième partie ou l'équivalent du travail extérieur peut être entièrement déterminée quand on connaît tous les éléments de ce travail, que nous représenterons par W. Nous aurons donc

$$(\alpha)\qquad Q = U + \frac{W}{A}.$$

Si, par un cercle complet d'opérations ou de changements, un corps revient à son état initial, on a

$$(\beta)\qquad Q = \frac{W}{A}.$$

Appliquons ces formules à un gaz quelconque.

Soient T la température et V le volume d'un gaz, quantités qu'on peut prendre pour variables indépendantes, puisque la pression P de ce gaz est fonction de V et de T, nous aurons

$$(\gamma)\qquad dQ = dU + \frac{dW}{A};$$

et comme

$$(\delta)\qquad dW = P\,dV \quad \text{et} \quad P = \frac{P_0 V_0}{V}(1 + \alpha T),$$

V_0 représentant le volume du gaz à 0 degré et sous la pression P_0, la formule (γ) devient

$$(\varepsilon)\qquad dQ = dU + \frac{P_0 V_0}{A}(1 + \alpha T)\frac{dV}{V}.$$

Mais $\frac{dQ}{dV}$ est seulement relatif au travail extérieur dû au changement de volume sans changement de température, et doit être égal à $\frac{P_0 V_0}{A}\frac{(1 + \alpha T)}{V}$; donc il faut que dU soit seulement une fonction de T, et qu'on ait $dU = c'\,dT$, c' représentera la chaleur spécifique à volume constant et sera une certaine fonction de T.

Si le gaz se dilate sous une pression constante P, nous

aurons l'équation

$$(\eta) \qquad \frac{dQ}{dT} = c' + \frac{V_0 P_0 \alpha}{A} = c,$$

dans laquelle c exprime la chaleur spécifique du gaz à pression constante : en effet, de l'équation (δ) nous tirons, en regardant P comme constant,

$$P\,dV = P_0 V_0 \alpha\, dT$$

et

$$(\theta) \qquad \frac{dW}{A} = \frac{P\,dV}{A} = \frac{P_0 V_0}{A} \alpha\, dT.$$

L'équation (η) conduit à

$$c - c' = \frac{V_0 P_0 \alpha}{A}.$$

On reconnaît dans cette expression un théorème de S. Carnot qui a pour conséquence celui de Dulong, car

$$V_0 = \frac{1}{1000\, D_0}$$

et

$$c' D_0 (K - 1) = \frac{P_0 \alpha}{A\, 1000}.$$

Si pour tous les gaz les chaleurs spécifiques variaient avec les températures suivant une même loi, comme les dilatations ou les pressions, les formules précédentes seraient vraies, quelles que soient les variations des capacités calorifiques.

Si l'on prend un gaz enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur et soumis à des changements de température et de pression tels, qu'il n'y ait ni perte ni gain de chaleur, on devra avoir Q constant et par conséquent $dQ = 0$ ou

$$(\iota) \qquad c'\,dT + \frac{P_0 V_0}{A}(1 + \alpha T)\frac{dV}{V} = 0.$$

Si nous supposons c' constant, ce que permettent les expé-

riences de M. Regnault et l'invariabilité de K, nous obtiendrons

$$\frac{dT}{1+\alpha T} + \frac{P_0 V_0}{Ac'} \frac{dV}{V} = 0$$

et

$$\frac{\alpha dT}{1+\alpha T} + \frac{\alpha P_0 V_0}{Ac'} \frac{dV}{V} = 0,$$

enfin

$$\log(1+\alpha T) + \frac{\alpha P_0 V_0}{Ac'} \log V = \text{const.};$$

et comme

$$\frac{\alpha P_0 V_0}{Ac'} = (K-1),$$

on obtient

$$\log(1+\alpha T) V^{k-1} = \text{const.}$$

Si V devient V_0 quand P atteint la valeur P_0, et lorsque T arrive à T_0, on aura

$$\log(1+\alpha T_0) V_0^{k-1} = \log(1+\alpha T) V^{k-1},$$

puis en passant des logarithmes aux nombres,

$$\frac{1+\alpha T}{1+\alpha T_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{k-1};$$

et comme on a

$$\frac{1+\alpha T}{1+\alpha T_0} = \frac{VP}{V_0 P_0},$$

on parvient à

$$\left(\frac{V_0}{V}\right)^{k-1} = \frac{VP}{V_0 P_0}$$

ou

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{k},$$

d'où l'on conclut

$$\frac{V_0}{V} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{1}{k}}$$

et

$$\frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha T_0} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{k-1}{k}}.$$

Tels sont les beaux théorèmes de Laplace et de Poisson (*).

Si les gaz se dilatent sans changer de température, $dT = 0$, et alors on trouve ce théorème de S. Carnot :

$$dQ = \frac{P_0 V_0}{A}(1 + \alpha T)\frac{dV}{V}$$

et

$$Q - Q_0 = \frac{P_0 V_0}{A}(1 + \alpha T)\log\frac{V}{V_0}.$$

§ IV. — *Description des procédés employés pour déterminer la vitesse du son dans les gaz et les vapeurs saturés ou non saturés à toute pression et pour une température quelconque.*

Le Mémoire de Dulong sur la vitesse du son dans les gaz (**) rend inutile un nouvel examen des travaux antérieurs. Nous prendrons donc pour point de départ les recherches de notre illustre professeur.

Malgré l'inexactitude des procédés employés par Dulong pour réconnaître la véritable position des nœuds dans les tuyaux sonores, il faut cependant reconnaître avec lui qu'un piston mobile indiquant toujours dans un même tuyau et pour un gaz quelconque les mêmes lignes nodales, les fluides élastiques vibrent suivant les mêmes lois, quelle que soit leur nature.

Nous trouvons encore dans le Mémoire de Dulong ce fait important qu'entre 0 degré et 22 degrés, il faut, pour avoir la vitesse du son à T^0, multiplier réellement par $\sqrt{1 + \alpha T}$ celle qu'on obtient à 0 degré.

(*) *Traité de Mécanique*, tome II, 2e édition.

(**) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XLI, page 113.

Ces premiers faits bien établis expérimentalement, il suffit, pour prendre les rapports des vitesses du son dans un gaz et dans l'air, de déterminer la hauteur des sons rendus par ces fluides dans un même tuyau; on trouve ces hauteurs, comme pour les solides, avec un sonomètre accordé sur un diapason faisant 512 vibrations par seconde.

Après plusieurs années de vaines tentatives, j'ai enfin conçu et fait construire, en 1848, les appareils qui m'ont servi à déterminer la vitesse du son dans les gaz et les vapeurs.

Les événements politiques qui me privèrent du local où je travaillais, interrompirent mes expériences, que je me décidai à reprendre après la publication des résultats obtenus par M. Regnault sur les chaleurs spécifiques des gaz (*).

J'obtiens la vitesse du son dans les gaz en faisant résonner un tuyau d'orgue en cuivre ou en étain placé dans un ballon de verre, dont la capacité est au moins de 25 litres, afin d'éviter la réaction du son du vase et du son du tuyau, *Pl. II*, *fig.* 1.

Le ballon porte une garniture en laiton composée de deux pièces : l'une, mobile et représentée par S, *fig.* 1, est vissée sur l'autre, qui est fixe. Le tube OS, muni d'un robinet O, reçoit à son extrémité le tuyau d'orgue B, qu'on peut enlever et changer à volonté. La partie fixe A de la garniture porte deux tubes pourvus de robinets R′ et R″. Le conduit R″E reçoit un tube de verre qui plonge dans une cuve à mercure C; ce tube sert de manomètre, et les hauteurs de la colonne liquide sont indiquées par la règle divisée F. On emploie encore ce tube EF pour recueillir les gaz qu'on veut

(*) Mes fonctions ne me laissant pas toujours un temps suffisant pour surveiller l'opération longue et pénible de la préparation des gaz, j'aurais eu beaucoup de peine à terminer seul ce travail. J'ai été heureux de trouver un aide zélé et instruit dans M. Mérit, professeur de mathématiques au collége Rollin, et je lui témoigne toute ma reconnaissance pour les services qu'il m'a rendus.

analyser. Les robinets R′ et R″ servent de robinets de sûreté; ils facilitent les opérations, mais ils ne sont pas indispensables.

Le conduit R′R porte en R un robinet à trois branches qui permet, ou de faire le vide dans le ballon par un tube en plomb P qui est vissé sur la machine pneumatique MM, ou de faire arriver le gaz par le tube Q.

Le ballon de verre est plongé dans un réservoir plein d'eau DD, dont la température est indiquée par un thermomètre T. Lorsqu'on opère sur des vapeurs, le réservoir est placé sur un fourneau, et l'on peut élever la température du gaz ou de la vapeur. Je supposerai d'abord que les gaz et les vapeurs sont à la température ambiante. Pour faire résonner le tuyau dans ces conditions, j'emploie deux procédés.

Dans le premier, je fais communiquer par le tube OS le ballon AB à un ballon beaucoup plus petit qui me sert de soufflet, et voici comment j'opère : Après avoir fait le vide dans les deux ballons, je les remplis de gaz secs, puis je renouvelle ces opérations jusqu'à ce que j'aie la certitude, par l'analyse, que le gaz contenu dans l'appareil est très-pur. Cela fait, je ferme le robinet O, puis j'enlève un peu de gaz dans le ballon AB, ce qui donne un excès de pression dans le petit ballon ; j'ouvre ensuite le robinet O, le gaz s'écoule du petit ballon dans le grand, en passant par le tuyau d'orgue qui produit un son.

On peut recommencer plusieurs fois cette opération, jusqu'à ce que le gaz soit trop raréfié pour que le son soit perceptible. On peut ainsi se convaincre que le son ne change pas avec la pression, et qu'on peut avec certains gaz obtenir des sons par une pression moindre qu'un quart d'atmosphère. En fermant le robinet R″, on peut comprimer du gaz dans l'appareil, et opérer sous des pressions supérieures à la pression atmosphérique.

Si le gaz est dangereux à respirer ou s'il est capable d'altérer la machine pneumatique, après avoir fait le vide une

première fois à l'aide de cet instrument, on le renouvelle avec une petite pompe aspirante et foulante qui envoie le gaz à l'extérieur de l'appartement par un tube en caoutchouc.

Pour les vapeurs saturées on chauffe le petit ballon de manière à produire un excès de pression.

Dans ce procédé il est fort difficile de régler l'écoulement du gaz et d'avoir un son bien homogène et surtout des harmoniques très-purs. Malgré son adresse et son habitude, l'opérateur ne peut pas toujours maintenir l'ouverture du robinet O pour donner au gaz une vitesse constante; enfin après quelques expériences, il faut renouveler le gaz et l'on n'est pas sûr de l'avoir dans tous les cas au même degré de pureté. Ces considérations m'ont fait donner la préférence au procédé suivant, qui est plus simple que le précédent et peut s'appliquer à toute espèce de fluide élastique.

Sur le tube OS s'ajuste un soufflet métallique $\alpha\beta$, *fig.* 2; on le met en jeu par une tige G. Ce soufflet est renfermé dans une boîte LH qui porte une douille I à travers laquelle passe la tige G; on ouvre le robinet O, on fait le vide dans le ballon et le soufflet, on les remplit de gaz ses et purs, puis on ferme les robinets R et R′ : en faisant ensuite fonctionner le soufflet dont on règle facilement la pression, on obtient des sons très-purs et très-beaux. En forçant le vent, on produit plusieurs harmoniques. Il est donc très-facile, sans rien changer aux dispositions de l'appareil, de répéter l'expérience autant de fois qu'on le veut. Il est important de laisser au gaz le temps de prendre la température de l'eau. J'ai toujours mesuré plusieurs fois le son : le soir du jour de la préparation du gaz et le matin du lendemain.

Pour opérer sous des pressions plus fortes ou plus faibles que la pression atmosphérique, il faut établir dans la boîte LH une contre-pression. A cet effet la tige G et le petit tube I sont reliés par un tube en caoutchouc, garni intérieurement d'un ressort à boudin, et le tube K com-

munique à une pompe aspirante ou foulante. La *fig.* 1 représente la disposition de l'appareil pour prendre le son dans l'hydrogène protocarboné.

XX′ cornues contenant le mélange d'acétate de soude et de chaux;

U flacon avec dissolution de potasse et une couche de mercure.

VV′ vase contenant du mercure et de l'eau : ce vase permet le dégagement du gaz quand il y a excès de pression;

YY′ matière desséchante qui est dans le cas actuel du chlorure de calcium.

Les vapeurs saturées produisent des sons aussi beaux que ceux qu'on obtient avec des gaz. Pour expérimenter sur les vapeurs, je place le liquide dans le ballon, je le refroidis le plus possible et je fais le vide en interposant entre l'appareil et la machine pneumatique des substances absorbant les vapeurs. Je ferme le robinet R′, je chauffe le liquide et le fais bouillir, afin d'expulser par le tube EF tout l'air restant. D'autres fois, je me sers d'une pompe aspirante et foulante toute métallique, et je chasse les vapeurs au dehors.

Si le liquide est très-volatil, j'opère d'abord à la température ambiante, puis je chauffe le liquide et j'opère à diverses températures; mais dans ce cas toute la vapeur, celle du soufflet et celle du ballon, ne possède pas la même température en chacun de ses points. Pour rendre uniforme la température de la vapeur, le réservoir DD reçoit un couvercle qui enveloppe le soufflet; tout l'appareil est alors placé dans de la vapeur d'eau bouillante produite par l'ébullition de l'eau placée dans ce vase DD; dans ce cas il faut évidemment laisser ouvert le robinet R″. Si le liquide bout sous une pression moindre qu'une atmosphère, on peut avoir le son d'un gaz ou celui d'une vapeur saturée. Ce procédé peut s'appliquer, avec des appareils convenablement construits, à des vapeurs saturées sous toute

pression ; on pourra déterminer la vitesse du son dans des mélanges de gaz, ou dans des mélanges de gaz et de vapeurs. Tous ces mélanges peuvent être facilement analysés.

J'ai préparé tous les gaz avec le plus grand soin et par les procédés suivants reconnus comme les meilleurs. Ils étaient en outre desséchés complétement. Je n'ai pas négligé d'analyser tous ces corps.

Ammoniaque. — Chaux grasse anhydre et chlorhydrate d'ammoniaque.

Protoxyde d'azote. — Azotate d'ammoniaque plusieurs fois cristallisé, fondu ; on a peu chauffé et desséché le gaz sur de l'acide sulfurique bouilli avec du sulfate d'ammoniaque.

Acide sulfureux. — Mercure distillé et acide sulfurique très-pur.

Acide sulfhydrique. — Sulfure de barium cristallisé et récemment préparé, traité par l'acide chlorhydrique pur.

Acide carbonique. — Marbre et acide chlorhydrique.

Hydrogène bicarboné. — Alcool et acide sulfurique pur. On a mis du grès dans la cornue et l'on a chauffé légèrement.

Hydrogène protocarboné. — Acétate de soude et chaux.

Oxyde de carbone. — 1° Acide oxalique et acide sulfurique ; 2° cyanoferrure de potassium et acide sulfurique.

Acide chlorhydrique. — Sel marin fondu et acide sulfurique.

Bioxyde d'azote. — Mercure et acide azotique pur.

Cyanogène. — Cyanure de mercure cristallisé et desséché.

Fluorure de silicium. — Verre pilé, fluorure de calcium pur et acide sulfurique concentré.

J'ai déterminé la vitesse du son dans l'acide sulfureux et l'éther chlorhydrique à l'état gazeux et à l'état de vapeurs saturées, et je puis affirmer que dans ces gaz la vitesse du son ne change pas avec la pression jusqu'au point de liquéfaction. J'ai réuni toutes mes expériences dans le tableau suivant, n° II.

Tableau N° II.—VITESSE DU SON DANS LES GAZ ET LES VAPEURS.

NOMS DES SUBSTANCES.	DENSITÉS.	TEMPÉRATURE de l'expérience.	LONGUEUR de corde du sonomètre.	LONGUEUR de la corde du sonomètre pour l'air à 0°.	LONGUEUR de la corde du sonomètre pour le gaz à 0°.	VITESSE DU SON dans les gaz à 0 degré		VALEURS DE k		CHALEURS SPÉCIFIQUES sous pression constante rapportée à l'unité de volume		
						observée.	calculée.	observées	calculées par la composit. du gaz.	calculées par la vitesse du son.	calculées par la composit. du gaz.	observées par M. Regnault
Air.	1	"	"	"	"	m 333,00	m "	1,414845	1,414845	"	"	0,2377
GAZ SIMPLES.												
Oxygène (*)	1,1056	"	"	"	"	317,17	316,7	1,414845	1,414845	"	0,2377	0,2412
Hydrogène	0,0692	"	"	"	"	1269,5	1265,7	1,414845	1,414845	"	0,2377	0,2356
Azote	0,9713	"	"	"	"	"	337,89	1,414845	1,414845	"	0,2377	0,2370
GAZ COMPOSÉS.												
Acide sulfureux	2,247	° 10,0	134,0	mm 86,0	mm 136,5	m 209,00	m 211,6	1,26195	1,276563	0,33576	0,3217	0,3489
Acide sulfhydrique	1,1912	15,0	96,5	86,0	99,0	289,27	289,8	1,2718	1,276563	0,32612	0,3217	0,2886
Bioxyde d'azote	1,039	14,0	86,0	86,0	88,0	325,00	326,7	1,40496	1,414845	0,24163	0,2377	0,2406
Acide carbonique	1,529	5,0	111,0	86,0	111,5	256,83	256,53	1,28869	1,276563	0,31069	0,3217	0,3308
Protoxyde d'azote	1,527	15,0	127,0	100,5	130,5	256,45	255,79	1,28132	1,276563	0,31742	0,3217	0,3413
Ammoniaque	0,596	25,0	85,0	110,5	88,5	415,00	415,23	1,3146	1,31114	0,291233	0,2937	0,2994
Cyanogène	1,806	22,0	140,5	100,5	146,0	229,48	229,22	1,20692	1,207425	0,40652	0,40571	"
Acide chlorhydrique	1,2474	10,0	111,0	100,5	112,5	297,00	297,3	1,40845	1,414845	0,2403	0,2377	0,2302
Hydrogène protocarburé	0,5527	22,0	74,5	100,5	77,5	431,82	432,0	1,33	1,33188	0,2809	0,2797	0,3277
Gaz oléfiant	0,9672	14,0	102,5	100,5	105,0	318,73	318,66	1,27082	1,276543	0,32952	0,3217	0,3572
Oxyde de carbone	0,9674	10,0	97,0	100,5	98,5	339,76	338,5	1,42485	1,414845	0,23376	0,2377	0,2399
Fluorure de silicium	3,6	7,0	199,5	100,5	200,0	167,4	167,0	1,27541	1,276563	0,32272	0,3217	"
VAPEURS.												
Eau	0,622	95,0	93,0	129,5	107,5	401,00	401,06	1,2771	1,276563	0,32122	0,3217	0,2950
Sulfure de carbone	2,6325	"	"	110,5	194,0	189,00	189,5	1,20836	1,207422	0,4042	0,40571	0,4146
Alcool	1,613	78,5	165,0	129,5	187,0	230,59	230,58	1,09466	1,0944	0,80598	0,80799	0,7171
Ether	2,5650	35,5	193,5	110,5	205,0	179,20	179,57	1,05442	1,0553	1,3504	1,33	1,2296
Ether chlorhydrique	2,219	12,0	164,0	100,5	168,0	199,00	197,44	1,1256	1,1037	0,62469	0,74179	0,6117

(*) Les vitesses du son dans les gaz simples sont extraites du Mémoire de Dulong.

Conclusions.

Nous trouvons dans les travaux de Laroche et Bérard et de Dulong que parmi les gaz simples, l'oxygène, l'azote et l'hydrogène ont la même chaleur spécifique a volume ou pression constante, lorsqu'on rapporte cette chaleur spécifique à l'unité de volume. M. Regnault a confirmé récemment les faits précédents, mais il a trouvé que le chlore et la vapeur du brome n'étaient pas soumis à la loi généralisée par Dulong pour les gaz simples.

J'ai conclu de mes expériences une loi très-simple pour les chaleurs spécifiques des gaz composés, en admettant que dans leurs combinaisons le chlore et le brome satisfont à la loi des gaz simples. Je puis formuler ainsi ma loi pour les gaz composés.

Les chaleurs spécifiques à volume constant, rapportées à l'unité de volume, sont, pour les gaz ou vapeurs composées, proportionnelles au nombre des volumes des éléments simples qui constituent le volume du composé.

Citons comme exemple le protoxyde d'azote. Un volume de ce gaz est formé d'un volume d'azote et d'un demi-volume d'oxygène, et sa chaleur spécifique vaut $1\frac{1}{2}$ fois celle de l'hydrogène ou de l'air. En effet, si nous désignons par c et c' les chaleurs spécifiques de l'air et du protoxyde d'azote, rapportées à l'unité de volume, et par k et k' les rapports des chaleurs spécifiques de ces gaz sous pression et volumes constants, on a établi l'équation

$$c'(k'-1) = c(k-1).$$

Mais

$$\frac{k'-1}{k-1} = \frac{2}{3},$$

comme on peut le voir dans le tableau II; donc $c' = \frac{3}{2}c$. Un très-petit nombre des gaz que j'ai examinés échappent à cette loi, tels sont l'ammoniaque et les hydrogènes proto

et bicarburés. Pour ces deux derniers, il faut prendre $\frac{1}{2}$ du rapport théorique; jusqu'à présent les exceptions sont dans un rapport simple avec le nombre indiqué par la loi.

Dans les gaz simples on peut comparer leurs chaleurs spécifiques à celle de l'oxygène ou de l'hydrogène et rapporter à l'un ou à l'autre de ces derniers corps la densité de tous les gaz et les vapeurs; on obtient alors des nombres qui par leurs relations avec les poids atomiques sont beaucoup plus utiles que ceux qu'on emploie généralement en prenant la densité de l'air pour unité.

Si l'on multiplie par 100 la chaleur spécifique de l'oxygène sous volume constant, rapportée à l'unité de poids, on obtient la chaleur spécifique de l'atome dont le poids est représenté par la densité de l'oxygène qui sera égale à 100.

Divisons 0,2182, chaleur spécifique de l'oxygène sous pression constante rapportée à l'unité de poids, par 1,41485, nous aurons la chaleur spécifique sous volume constant; en multipliant le quotient par 100, on obtient 15,42 qui est à peu près la moitié du nombre trouvé par Dulong pour la chaleur spécifique des atomes des corps simples. Pour appliquer la loi de Dulong aux solides et aux gaz, il faudrait dédoubler les poids atomiques de tous les corps simples solides.

J'ai signalé précédemment quelques exceptions à la loi des chaleurs spécifiques des gaz composés. Pour les expliquer, j'ai d'abord supposé que tous les gaz ne possédaient pas dans un même volume le même nombre d'atomes; mais, outre que je ne puis me résoudre à abandonner une hypothèse qui s'accorde parfaitement avec les propriétés physiques et chimiques des fluides élastiques, il paraît bien difficile de trouver, dans des condensations différentes de celles qu'on admet généralement, la raison des exceptions que j'ai rencontrées.

Un volume d'hydrogène bicarboné a pour composition CH^2, ce qui donne trois volumes condensés en un. Il devrait,

pour produire un certain effet mécanique, prendre trois fois plus de chaleur qu'un même volume d'air et cependant il n'en prend qu'une fois et demie davantage. Admettrons-nous que les atomes des corps simples peuvent se doubler ou se dédoubler sans cesser de prendre la même quantité de chaleur pour s'échauffer de 1 degré et que l'hydrogène carburé a pour composition $C^{\frac{1}{2}}H$ en doublant dans ce gaz les atomes de charbon et d'hydrogène? Cette dernière hypothèse ne trouve aucun appui dans l'expérience, et nous ne connaissons aucun fait capable de la confirmer. Quoi qu'il en soit, nous donnons dans le tableau III la composition des atomes ou des volumes des corps composés qui, pour une même quantité de chaleur, produisent un même travail mécanique. Ces nombres seront les équivalents mécaniques des corps, et formeront les premiers éléments d'une dynamique chimique.

Tableau N° III. — MASSE ÉQUIVALENTE DES CORPS.

NOMS DES CORPS.	COMPOSITION en volumes.	NOMBRE des volumes des corps simples constituant un volume du composé.	COMPOSITION de la masse équivalente.	NOMBRE d'unités de masse contenues dans l'atome ou valeur de $\frac{K-1}{K_1-1} = \frac{c'_1}{c'}$.
GAZ SIMPLES.				
Oxygène..............	O	1	O	1
Hydrogène............	H	1	H	1
Azote.....	Az	1	Az	1
Chlore................	Cl	1	$Cl^{\frac{3}{4}}$	$^4/_3$
Brome................	Br	1	$Br^{\frac{3}{4}}$	$^4/_3$
GAZ COMPOSÉS.				
Protoxyde d'azote.......	$Az O^{\frac{1}{2}}$	$^3/_2$	$Az^{\frac{2}{3}} O^{\frac{1}{3}}$	$^3/_2$
Bioxyde d'azote.........	$Az^{\frac{1}{2}} O^{\frac{1}{2}}$	1	$A^{\frac{1}{2}} O^{\frac{1}{2}}$	1
Acide chlorhydrique....	$H^{\frac{1}{2}} Cl^{\frac{1}{2}}$	1	$H^{\frac{1}{2}} Cl^{\frac{1}{2}}$	1
Oxyde de carbone.......	$C^{\frac{1}{2}} O^{\frac{1}{2}}$	1	$C^{\frac{1}{2}} O^{\frac{1}{2}}$	1
Acide carbonique.......	$C^{\frac{1}{2}} O$	$^3/_2$	$C^{\frac{1}{3}} O^{\frac{2}{3}}$	$^3/_2$
Acide sulfhydrique. ...	$S^{\frac{1}{2}} H$	$^3/_2$	$S^{\frac{1}{3}} H^{\frac{2}{3}}$	$^3/_2$
Acide sulfureux.........	$S^{\frac{1}{2}} O$	$^3/_2$	$S^{\frac{1}{3}} O^{\frac{2}{3}}$	$^3/_2$
Ammoniaque...........	$Az^{\frac{1}{2}} H^{\frac{3}{2}}$	2	$Az^{\frac{3}{8}} H^{\frac{9}{8}}$	$^4/_3$
Hydrogène protocarburé.	$C^{\frac{1}{2}} H^2$	$^5/_2$	$C^{\frac{2}{5}} H^{\frac{8}{5}}$	$^5/_4$
Gaz oléfiant......	$C H^2$	3	$C^{\frac{2}{3}} H^{\frac{4}{3}}$	$^3/_2$
Fluorure de silicium....	$Si^{\frac{1}{2}} Fl^1$	$^3/_2$	$Si^{\frac{1}{3}} H^{\frac{2}{3}}$	$^3/_2$ (*)
Cyanogène.............	C Az	2	$C^{\frac{1}{2}} Az^{\frac{1}{2}}$	2

(*) J'admets pour composition du fluorure de silicium $Si Fl^2 = 2$ vol.
Ce qui donne Acide silicique.................. $Si O^2$
Chlorure de silicium............. $Si Cl^2 = 2$ vol.
L'équivalent du silicium et du fluor vaut 1 volume.

[Suite.] **Tabl. N° III. — MASSE ÉQUIVALENTE DES CORPS.**

NOMS DES CORPS.	COMPOSITION en volumes.	NOMBRE des volumes des corps simples constituant un volume du composé.	COMPOSITION de la masse équivalente.	NOMBRE d'unités de masse contenues dans l'atome ou valeur de $\frac{K-1}{K_1-1} = \frac{c'_1}{c'}$.
VAPEURS.				
Eau..................	$O^{\frac{1}{2}} H$	$^3/_2$	$O^{\frac{1}{3}} H^{\frac{2}{3}}$	$^3/_2$
Sulfure de carbone......	$C^{\frac{1}{2}} S$	$^3/_2$	$C^{\frac{1}{4}} S^{\frac{1}{2}}$	2
Alcool................	$C H^3 O^{\frac{1}{2}}$	$^9/_2$	$C^{\frac{2}{9}} H^{\frac{2}{3}} O^{\frac{1}{9}}$	$^9/_2$
Éther.................	$C^2 H^5 O^{\frac{1}{2}}$	$^{15}/_2$	$C^{\frac{4}{15}} H^{\frac{2}{3}} O^{\frac{1}{15}}$	$^{15}/_2$
Éther chlorhydrique....	$C H^{\frac{5}{2}} Cl^{\frac{1}{2}}$	4	$C^{\frac{1}{4}} H^{\frac{5}{8}} Cl^{\frac{1}{8}}$	4
Liqueur des Hollandais..	$C H^2 Cl$	4	"	4
Acétone...............	$C^{\frac{3}{2}} H^3 O^{\frac{1}{2}}$	5	"	5
Chloroforme.	$C^{\frac{1}{2}} H Cl$	5,5	"	5,5
Ether acétique.	$C^2 H^4 O$	7	"	7
Benzine...............	$C^3 H^3$	6	"	6
Ether cyanhydrique.....	$C^{\frac{3}{2}} H^{\frac{5}{2}} Az^{\frac{1}{2}}$	4,5	"	4,5
Essence de térébenthine.	$C^5 H^8$	13	"	13
Chlorure phosphoreux...	$Ph^{\frac{1}{4}} Cl^{\frac{6}{4}}$	$^7/_4$	"	$^7/_2$
Chlorure arsénieux......	$Az^{\frac{1}{4}} Cl^{\frac{6}{4}}$	$^7/_4$	"	$^7/_2$
Chlorure silicique.......	$Si^{\frac{1}{2}} Cl^2$	$^5/_2$	"	5
Chlorure stannique	$Sn^{\frac{1}{2}} Cl^2$	$^5/_2$	"	5
Chlorure titanique......	$Ti^{\frac{1}{2}} Cl^2$	$^5/_2$	"	5
Ether sulfhydrique......	$C^2 H^5 S^{\frac{1}{2}}$	7,5	"	7,5
Ether bromhydrique ...	$C H^{\frac{5}{2}} Br^{\frac{1}{2}}$	4	"	4

J'ai cherché à me rendre compte des anomalies inscrites dans le tableau précédent, et je suis arrivé à une supposition que je présenterai ici sous toute réserve; c'est une simple idée jetée en avant sans aucune prétention.

Je pense que les atomes des corps simples n'ont pas toujours la même constitution, qu'ils soient libres ou combinés. J'admets en effet, avec plusieurs géomètres distingués, que les molécules des corps sont entourées d'une atmosphère de fluide impondérable possédant une certaine masse, négligeable quand on soumet la matière à des actions qui s'exercent à distance, mais qu'il faut prendre en considération dans toutes les actions moléculaires.

Les actions mécaniques qui ont pour cause première la lumière, la chaleur, et l'électricité, supposent nécessairement l'existence d'une grande quantité de force vive qu'on ne peut exprimer qu'en faisant intervenir la masse du fluide mis en mouvement.

Si nous admettons le système des ondulations pour la chaleur et la lumière, nous dirons que la température ou, ce qui est la même chose, l'intensité lumineuse d'un point est proportionnelle au carré de la vitesse vibratoire de ce point, et que la quantité totale de chaleur ou de lumière produite est la force vive de tout le système ou le carré de la vitesse vibratoire multipliée par la masse de la matière vibrante qui sera uniquement formée de matière impondérable dans le vide absolu des espaces célestes qui propage la chaleur et la lumière. La masse vibrante sera, au contraire, composée de matière pondérable et impondérable dans les corps échauffés ou lumineux. Il paraît donc impossible d'expliquer les effets mécaniques des fluides impondérables si on leur refuse une masse comparable à celle des atomes des corps pondérables et qui peut être mesurée par ces mêmes effets mécaniques.

Ces considérations admises, on conçoit que dans le plus grand nombre des corps simples la masse totale (pondé-

rable et impondérable) d'un atome puisse être égale ; mais on comprend aussi que la masse du fluide impondérable de l'atome puisse, sous certaines influences, être augmentée ou diminuée sans cesser d'être dans un rapport simple avec la masse de la matière pondérable. C'est peut-être dans la variation de l'atmosphère du fluide impondérable qui enveloppe les molécules des corps qu'il faut chercher les effets des gaz à l'état naissant ou ces états particuliers et isomériques de certains corps parmi lesquels il faut mettre en première ligne le phosphore.

Il est possible qu'à l'instant où une molécule sort d'un composé, elle ne possède pas la masse de fluide impondérable qui, après un certain temps, viendra s'y associer.

Dans la plupart des cas la quantité de matière impondérable serait, dans les gaz simples comme dans les gaz composés, proportionnelle au nombre d'atomes ou volumes constituant ces gaz; mais il peut arriver que la matière impondérable fasse défaut et qu'elle ne soit plus qu'une fraction de ce qu'elle devrait être d'après la constitution moléculaire des corps.

Si nous prenons les chaleurs spécifiques déterminées par M. Regnault pour des corps que nous n'avons pas étudiés, nous trouvons, comme on peut le voir dans le tableau suivant, une confirmation entière de nos lois, si l'on calcule les valeurs de k au moyen de la loi de Dulong. Les vitesses du son que l'on pourrait conclure de ces valeurs de k seraient certainement exactes.

Valeurs obtenues par les observations de M. Regnault.

SUBSTANCES.	VALEURS DE k Observées.	VALEURS DE k Calculées.	CHALEUR spécifique.	DENSITÉ.
Acétone	1,091	1,0829	0,8341	2,022
Chloroforme	1,091	1,0829	0,8310	5,30
Éther acétique	1,06	1,0593	1,2184	3,04
Benzine	1,074	1,069	1,0114	2,6943
Éther cyanhydrique	1,092	1,091	0,8293	1,902
Essence de térébenthine	1,03	1,03	2,3776	4,6978
Chlorure phosphoreux	1,122	1,118	0,6386	4,7445
Chlorure silicique	1,098	1,083	0,7788	5,86
Chlorure arsénieux	1,111	1,118	0,7013	6,25
Bichlorure d'étain	1,087	1,083	0,8639	9,2
Chlorure de titane	1,088	1,083	0,8634	6,836
Éther sulfhydrique	1,0564	1,0553	1,2568	3,1380
Éther bromhydrique	1,114	1,103	0,6777	3,7316
Liqueur des Hollandais	1,099**	1,1037*	0,7911	3,45

* Les nombres inscrits dans cette colonne ont été calculés au moyen des formules chimiques que nous avons données dans le tableau précédent.
** Les nombres de cette colonne ont été calculés au moyen des chaleurs spécifiques déterminées par M. Regnault.

Nous terminerons par quelques notions sur les chaleurs spécifiques des corps considérés sous plusieurs états.

La chaleur spécifique à pression constante est, pour la vapeur d'eau, la moitié de celle de l'eau, et par conséquent égale à celle de la glace.

Le brome présente les mêmes caractères que l'eau. La chaleur spécifique de la vapeur de brome sous pression constante est de 0,05518 qui est la moitié de la capacité calorifique, 0,1109 du brome liquide. Le brome solide a pour calorique spécifique 0,0845 (*).

L'iode a pour chaleurs spécifiques à l'état solide 0,05412,

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXVI, page 275.

et à l'état liquide 0,10822 (*). Il sera curieux de déterminer la chaleur spécifique de l'iode à l'état gazeux.

Résumé.

1°. La formule de Laplace relative à la vitesse du son dans les gaz est confirmée par l'expérience.

Cette formule est vraie même pour les gaz ou vapeurs saturés.

2°. La loi de Dulong et Carnot sur les chaleurs spécifiques des gaz est confirmée par de nombreux faits qui donnent un grand degré de vérité à la théorie mécanique de la chaleur.

3°. Les vitesses du son dans les gaz ou les vapeurs étant connues, on en conclut les chaleurs spécifiques de ces fluides élastiques sous volume constant ou sous pression constante.

4°. La chaleur spécifique des gaz simples sous volume constant est la même pour tous, ou dans quelques cas (chlore, brome) une fraction simple de celle de l'oxygène.

5°. Pour les gaz composés, la chaleur spécifique sous volume constant est proportionnelle au nombre des volumes des gaz simples qui les constituent. On l'obtient en général en multipliant celle de l'oxygène par ce nombre des atomes ou volumes constituants. Cependant pour quelques corps il faut prendre pour facteur de la chaleur spécifique de l'oxygène une fraction simple de la somme des volumes des gaz simples qui entrent dans la composition d'un gaz composé.

6°. Pour chaque corps simple ou composé, il existe une molécule pondérable (dont la masse est toujours dans un rapport simple avec l'équivalent chimique du corps), qui jouit de la propriété de produire le même travail mécanique

---

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVII, page 469.

quand on la sollicite par une même force ou une même quantité de chaleur; la masse de cette molécule sera l'équivalent mécanique des corps.

7°. Les molécules pondérables sont associées dans les corps à un fluide éthéré dont nous ne pouvons apprécier la pondérabilité à l'aide de nos instruments; mais la masse de ce fluide constitue une notable portion de la masse de toute la molécule.

8°. Tous les gaz présentent dans un même tuyau les mêmes surfaces nodales pour des harmoniques de même ordre.

DÉTERMINATION DES FORMES CRISTALLINES ET DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE L'HUREAULITE;

Par M. DES CLOIZEAUX.

On sait que l'Hureaulite a été découverte dans les environs de Limoges par M. Alluaud, et décrite pour la première fois par M. Dufrénoy (*Annales des Mines*, 2e série, tome VII, page 137).

Pendant longtemps on n'a connu de cette substance, l'une des plus rares du règne minéral, que les cinq ou six échantillons trouvés par M. Alluaud et qui se composaient de petits cristaux d'un jaune orangé, groupés confusément entre eux et difficiles à isoler. Leur constitution chimique et leur forme cristalline, établies par les recherches de M. Dufrénoy, n'avaient donc pu être déterminées avec toute la précision désirable.

Il y a quelques années qu'en cassant de gros échantillons d'*hétérosite*, recueillis par M. Alluaud dans la carrière de la Vilate, près Chanteloube (Haute-Vienne), je fus assez heureux pour découvrir des géodes tapissées par des cristaux de diverses grosseurs qui, au premier coup d'œil, ne

paraissaient guère semblables aux cristaux d'*hureaulite* connus jusque-là.

Les nouveaux cristaux se présentent en effet sous trois aspects différents. Les uns, très-petits et très-peu abondants, sont translucides, d'un violet rose plus ou moins foncé; leurs faces sont parfaitement planes et suffisamment miroitantes pour se prêter à des mesures assez exactes : leurs formes sont représentées par les *fig.* 1, 2, 3, *Pl. II.* On les trouve disséminées dans les cavités d'une *hétérosite* très-homogène et d'un beau violet.

La seconde variété, qui présente le plus d'analogie avec les échantillons découverts autrefois par M. Alluaud, offre des cristaux fortement aplatis dans un sens, translucides ou transparents, d'une couleur brun-orangé; leurs formes se rapportent aux *fig.* 4 et 5; ils sont beaucoup plus abondants que les précédents et disséminés dans les géodes d'une *hétérosite* traversée par des bandes de *Dufrénite* fibreuse d'un vert foncé et de *triphylline* gris-bleuâtre. Ces seconds cristaux sont ou isolés ou groupés en petits mamelons implantés sur la gangue; ces mamelons forment quelquefois en se soudant ensemble des masses fibro-compactes, d'un demi-centimètre d'épaisseur, qui traversent l'hétérosite.

Enfin la troisième variété se présente en cristaux transparents ou translucides, presque incolores ou d'une teinte faiblement rosée. Ces cristaux, lorsqu'ils sont isolés, n'offrent guère plus de 1 millimètre de longueur, mais le plus souvent ils forment des groupes fasciculés à la manière de la stilbite, dont les dimensions peuvent aller jusqu'à 6 ou 7 millimètres en longueur sur 3 à 4 de diamètre. Ces groupes sont jusqu'ici les plus gros cristaux connus d'hureaulite; la *fig.* 6 représente leur forme habituelle. Leur gangue est une sorte de *triphylline* feuilletée, grisâtre, offrant des clivages faciles dans deux directions rectangulaires entre elles.

En examinant les *fig.* 1, 2, 3, 4, 5 et 6, on voit que les

trois variétés d'*hureaulite*, sont aussi différentes par leurs formes que par leur couleur, car la première variété n'a de commun avec les deux autres, qu'un prisme vertical de 61 degrés; la variété jaune est fortement aplatie dans la direction de la modification h^1 parallèle à la diagonale horizontale de la base, et elle porte les facettes x et k qui lui sont particulières; enfin la variété rose a ses six faces h^1 et m, à peu près d'égale étendue; la face o^5 y prend la forme d'un parallélogramme à cause du parallélisme de ses arêtes d'intersection avec les faces antérieures δ et les faces postérieures ε, de sorte que l'aspect général des cristaux de cette variété est celui d'un prisme hexagonal régulier terminé par un sommet irrégulier à cinq faces. Lorsque les faces δ manquent, les modifications o^5 et $a^{\frac{8}{15}}$ forment, sur l'angle solide antérieur et sur l'angle solide postérieur de la forme primitive, des triangles isocèles éclatants qui se distinguent facilement l'un de l'autre par leur position relative et par leur inclinaison différente sur h^1.

Dans les variétés jaune et rose, la face o^5 existe toujours ainsi que les faces ε qui souvent sont très-prédominantes.

La forme primitive à laquelle on peut rapporter les cristaux des trois variétés d'*hureaulite* est un prisme rhomboïdal oblique de 61 degrés, dans lequel la base fait avec les faces latérales un angle de 90° 17' et avec la modification h^1 un angle de 90° 33'. L'obliquité de ce prisme est donc très-faible, mais la disposition dissymétrique des modifications ne laisse aucun doute sur cette obliquité : elle est également confirmée par les propriétés optiques biréfringentes que j'ai pu étudier sur les cristaux jaunes et roses. Ces deux variétés possèdent en effet deux axes optiques très-écartés, dont le plan est parallèle à la diagonale horizontale de la base. La bissectrice, dont le caractère est positif, fait un angle d'environ 15 degrés avec une normale à h^1 et un angle de 74° 27' avec une normale à la base.

Comme je l'ai déjà dit, les faces des cristaux violets, représentés par les *fig.* 1, 2 et 3, sont unies et miroitantes; leurs incidences se mesurent donc avec une précision suffisante pour déterminer les dimensions de la forme primitive et les symboles qu'on doit assigner aux diverses modifications dérivées de cette forme.

Les cristaux jaunes ne présentent guère que la face o^5 très-nette et très-brillante; les faces x et k, quoique petites, sont passablement unies et se déterminent assez facilement; quant aux faces verticales, elles sont striées parallèlement à leurs intersections mutuelles, tandis que les faces ε sont fortement cannelées et plus ou moins arrondies, suivant l'arête d'intersection qu'elles forment avec les faces antérieures du prisme m: ce n'est donc qu'à l'aide d'une nombreuse série d'observations qu'on peut assigner le véritable signe des faces ε.

Sur les cristaux roses, les faces o^5 et $a^{\frac{8}{15}}$ sont assez miroitantes pour qu'il soit impossible de substituer au symbole assez compliqué $a^{\frac{8}{15}}$ le symbole plus simple $a^{\frac{1}{2}}$. Les faces m, h^1, ε, sont cannelées et souvent ondulées par suite de groupements irréguliers; enfin les faces δ portent, parallèlement à leur intersection avec m et avec o^5, des stries fines qui ne permettent qu'une mesure approximative de leurs incidences; si cette mesure pouvait être prise plus exactement, on devrait peut-être prendre pour δ le symbole $(d^1\, d^{\frac{2}{13}}\, h^{\frac{1}{5}})$, plus compliqué que celui que j'ai adopté, mais fournissant des angles calculés plus rapprochés des angles observés.

Les diverses zones dans lesquelles se rencontrent les faces des cristaux d'hureaulite sont les suivantes :

Zone verticale........	h^1, m, g^1,
Zone horizontale......	h^1, $o^{\frac{1}{3}}$, o^5, p, $a^{\frac{8}{15}}$,
Zone latérale.........	m, δ, o^5, ε,
Zones transversales....	u, t, g^1,
	m postérieur, t, e^1,
	u inférieur, m antérieur, ε, x postér.
	h^1, e^1, u.

La plupart de ces zones sont visibles sur les *fig.* 2, 3, 5 et 6; cependant pour reconnaître toutes les modifications qui font partie de l'avant-dernière zone transversale, il faut comparer les *fig.* 2 et 5, puisque les faces u ne se trouvent que sur les cristaux violets, tandis que les faces ε et x n'existent ensemble que sur les cristaux jaunes.

Quant à la dernière, elle ne peut être constatée directement, puisque les cristaux violets où l'on rencontre e^1 ne présentent jamais h^1.

Les symboles des faces que j'ai désignées par t, u, ε, x, k, δ, sont :

$$t = (b^1 d^{\frac{1}{7}} g^1),$$

$$u = (b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{4}} h^1),$$

$$\varepsilon = (b^1 d^{\frac{1}{10}} g^{\frac{1}{5}}),$$

$$x = (b^1 b^{\frac{1}{10}} h^{\frac{1}{5}}),$$

$$k = (b^{\frac{1}{7}} b^{\frac{1}{12}} h^{\frac{1}{4}}),$$

$$\delta = (d^1 d^{\frac{1}{7}} h^{\frac{1}{5}}).$$

On voit donc qu'à l'exception des faces k, toutes ces modifications ont leur position sur les arêtes de la forme primitive, exprimées par des rapports très-simples.

Voici maintenant le tableau comparatif des incidences observées et des incidences calculées d'après ces symboles, rangées par zones successives.

INCIDENCES CALCULÉES.	INCIDENCES OBSERVÉES.
* $mm = 61°$ en avant.	61°
$mg^1 = 149° 30$.	149°
$mh^1 = 120° 30'$.	120°
$po^5 = 174° 2'$.	
$o^5 h^1 = 96° 31'$ en avant.	96° 32′ moyenne.
$o^5 h^1 = 83° 29'$ en arrière.	83° 30′
$po^{\frac{1}{3}} = 122° 53'$.	122° 30′
$o^{\frac{1}{3}} h^1 = 147° 40'$.	
$ph^1 = 90° 33'$.	
$o^5 a^{\frac{8}{15}} = 129° 18'$.	129° 10′
$a^{\frac{8}{15}} h^1 = 134° 11'$.	134° 20′
$pe^1 = 138° 22'$.	138° 21′ moyenne.
* $e^1 e^1$ sur $p = 96° 45'$.	96° 45′
$e^1 g^1 = 131° 38'$.	
$pg^1 = 90°$.	
$pm = 90° 17'$ en avant.	90° 15′
$pm = 89° 43'$ en arrière.	
$h^1 e^1 = 90° 25'$ en avant.	
$e^1 u = 130° 9'$.	
$u h^1 = 139° 26'$ en arrière.	
$g^1 t = 152° 27'$.	
$g^1 u = 115° 37'$.	
uu adjacent $= 128° 46'$.	129° 30′ environ.
ut adjacent $= 143° 9$.	143° 16′ moyenne.
tt sur $u = 55° 5'$.	56° environ.
mu inférieur $= 139° 16'$.	
m antérieur : ε postér. $= 114° 23'$. .	114° 10′ environ.
m antérieur : x postér. $= 105° 7'$.	106° 30′ environ.
εx adjacent $= 170° 44'$.	169° 45′ environ.

INCIDENCES CALCULÉES.	INCIDENCES OBSERVÉES.
m postérieur : *t* adjacent = 164° 4′.	164°
m postérieur : e^1 = 124° 40′.	124° 40′ moyenne.
te^1 adjacent = 140° 35′.	140° 35′ moyenne.
*m*δ adjacent = 123° 58′	124° 15′ environ.
mo^5 adjacent = 93° 18′........	94° environ.
δo^5 adjacent = 149° 20′.	150° 35′ environ
*m*ε opposé sur o^5 = 43° 2′........	43° 20′ environ.
δε opposé sur o^5 = 99° 3′.	100° 40′ environ.
$o^5\varepsilon$ adjacent = 129° 43′.	129° 31′ moyenne.
δ*m* postérieur opposé = 56° 2′... .	
o^5m postérieur opposé = 86° 42′. .	86° 45′
ε*m* postérieur adjacent = 136° 58′.	137°
pu adjacent = 118° 38′.........	
pt adjacent = 104° 13′...........	
*p*δ adjacent = 145° 58′........	
*p*ε adjacent = 132° 32′..........	
px adjacent = 136°............	
pk adjacent = 125° 58′.........	
$o^{\frac{1}{3}}m$ adjacent = 115° 24′........	115° 20′
* e^1m = 125° 10′ en avant.........	125° 10′
$o^{\frac{1}{3}}e^1$ = 113° 56′................	113° 35′
εh^1 antérieur = 71° 44′.........	71° 10′ environ.
εh^1 adjacent = 108° 16′.	108° 12′ moyenne.
εε adjacent = 96° 49′............	96°
$\varepsilon a^{\frac{8}{15}}$ adjacent = 134° 52′.	134° 45′ moyenne.
δε adjacent = 137° 53′.	138° 20′ environ.
δδ adjacent = 127° 47′...........	129° environ.
xx adjacent = 111° 23′,.........	
kh^1 adjacent = 137° 10′.	137° 15′
kh^1 opposé = 42° 50′.	42° 10′ environ.
km adjacent = 131° 3′.	131°
*k*ε adjacent = 148° 30′..........	147° environ.
ko^5 = 120° 29′................	120° 30′
kk adjacent = 141° 27′..........,	143° environ.

Les dimensions de la forme primitive sont :

Angle plan de la base............... $60°59'50''$

Angle plan des faces latérales......... $90°28'14''$

Un côté de la base est à la hauteur, $b : h :: 1000 : 451,012$.

Demi-diagonale horizontale de la base D $= 507,517$
Demi-diagonale inclinée de la base d $= 861,641$

La grande rareté des cristaux violets n'a permis de les soumettre à aucun essai chimique; les analyses que M. Damour a publiées en 1854, dans le tome V des *Annales des Mines,* en même temps que les réactions au chalumeau et avec les acides, se rapportent à des cristaux jaunes et à des cristaux blancs-rosés que j'avais triés avec soin.

La densité des premiers a été trouvée de 3,185 ; celle des seconds de 3,198.

La dureté des cristaux est à très-peu près celle de l'apatite.

Quant au clivage, je n'ai pu en observer de bien net dans aucune direction; peut-être cela tient-il uniquement à la petitesse des cristaux et à leurs enchevêtrements habituels.

La composition de ces deux variétés d'hureaulite est, d'après M. Damour,

	Hureaulite. jaune.	H. jaune.	H. rose.
Acide phosphorique....	37,96	38,20	37,83
Oxyde manganeux.....	41,15	42,04	41,80
Oxyde ferreux........	8,10	6,75	8,73
Eau.................	12,35	12,00	11,60
Sable mélangé........	0,35	0,50	0,30
	99,91	99,49	100,26

La moyenne donne :

		Oxygène.		Rapport.
Acide phosphorique...	38,00	»	21,40	2
Oxyde manganeux....	41,67	9,37	11,11	1
Oxyde ferreux.	7,86	1,74		
Eau...............	11,98	»	1,64	1
Sable..............	0,38	»	»	»
	99,89			

et la formule qu'on en tire est

$$(\dot{M}n, \dot{F}e)^5 \overset{\therefore}{P}h^2 + 5\dot{H}.$$

Outre les variétés d'hureaulite cristallisées et bien définies dont je viens de donner la description, j'ai encore trouvé dans les mêmes gangues une substance d'un jaune pâle, en fibres soyeuses formant de petits mamelons radiés qui tapissent quelques cavités avec de très-petits cristaux d'hureaulite jaune, ou pénètrent un mélange d'*hétérosite*, de *triphylline*, d'*hureaulite* fibro-compacte d'un rouge orangé foncé, et de *Dufrénite* fibreuse, d'un vert sombre. Aucune analyse exacte n'a pu être faite jusqu'ici sur ces fibres soyeuses, à cause de leur excessive rareté et de leur peu d'abondance sur les échantillons où on les rencontre; mais d'après quelques essais faits sur une petite quantité de matière, il est probable qu'elles constituent une quatrième variété d'hureaulite.

Le retard involontaire survenu dans la publication de mes observations sur les formes cristallines de l'*hureaulite*, qui auraient dû être jointes aux analyses de M. Damour, m'avait fait espérer que de nouvelles découvertes permettraient de compléter les déterminations des cristaux violets, des fibres jaunes dont je viens de parler, et de quelques autres substances qui accompagnent l'hureaulite, mais qui paraissent en différer chimiquement. Malheureusement, depuis près de dix ans que datent mes premières recherches

aux environs de Limoges, et malgré l'extension que M. Alluaud a donnée à l'exploitation de sa carrière de la Vilate, jamais il n'a retrouvé d'échantillons d'*hétérosite* semblables à ceux qu'il avait recueillis autrefois.

RECHERCHES SUR LES AMIDES;

PAR M. CH. GERHARDT.

A Messieurs les Rédacteurs des Annales de Chimie et de Physique.

MESSIEURS,

Permettez-moi de vous adresser l'ébauche d'un travail dont s'occupait Gerhardt au moment où la mort vint si prématurément le surprendre.

Dans une lettre qu'il m'écrivait la veille du jour où il prit le lit pour ne plus se relever, il m'annonçait de nouveaux résultats sur les amides qu'il espérait être en mesure de communiquer à l'Académie six semaines plus tard, lors de son passage à Paris.

Afin de livrer au monde savant la dernière pensée de l'homme dont les amis des sciences déplorent si justement la perte, j'ai prié son jeune et intelligent préparateur, M. Breunlin, qui l'assistait dans ce travail, de vouloir bien rassembler ses notes et refaire quelques analyses de vérification.

Ce sont ces résultats, malheureusement fort incomplets, qui viennent de me parvenir, que j'ai l'honneur de vous adresser, Messieurs, avec prière de vouloir bien les insérer dans un de vos plus prochains numéros.

Agréez, je vous prie, Messieurs, l'assurance de ma considération distinguée.

Votre tout dévoué serviteur,

A. CAHOURS.

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR QUELQUES AMIDES.

Sulfophénylbenzoïlamide.

Le perchlorure de phosphore n'attaque pas à froid la sulfophénylbenzoïlamide; mais si l'on élève légèrement la température, il se produit un dégagement abondant d'acide chlorhydrique, en même temps qu'il distille du chloroxyde de phosphore qu'on peut condenser dans un récipient refroidi. Il faut avoir bien soin, dans cette réaction, de ne pas dépasser la température de 150 à 160 degrés, sans quoi le chlorure de benzoïlsulfophénylamidyle qui résulte du contact des corps mis en présence se décomposerait en donnant naissance à du benzonitryle et à du chlorure de sulfophényle, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{\mathrm{Cl\,N\,(C^7H^5)\,(C^6H^5SO^2)}}_{\text{Chlorure de benzoïl-sulfophénylamidyle.}} = \underbrace{\mathrm{N\,(C^7H^5)}}_{\text{Benzonitrile.}} + \underbrace{\mathrm{Cl\,(C^6H^5SO^2)}}_{\text{Chlorure de sulfophényle.}}$$

Si l'on a pris le soin de ne pas pousser la température au delà de 150 degrés, le résidu de la cornue, parfaitement liquide à cette température, devient visqueux en se refroidissant et cristallise en belles tables lorsqu'on l'abandonne pendant quelque temps dans un mélange réfrigérant.

C'est un chlorure d'acide qui fume à l'air et brûle avec une flamme verte; son odeur est piquante; l'eau le décompose en acide chlorhydrique et sulfophénylbenzoïlamide.

Broyé avec du carbonate d'ammoniaque solide, il se transforme en une substance blanche complétement insoluble dans l'eau froide; il se produit en même temps du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide carbonique se dégage. La matière insoluble est une amide qu'on purifie par des lavages à l'eau, puis en la dissolvant dans l'alcool bouillant d'où elle se précipite, par le refroidissement, sous la

forme de paillettes nacrées, et le plus souvent en rhombes très-aigus.

Ces cristaux sont très-peu solubles dans l'ammoniaque ; ce réactif précipite en effet leur dissolution alcoolique ; si l'on chauffe, il s'en dissout une quantité très-minime et la liqueur se trouble de nouveau bientôt après, tandis que l'ammoniaque dissout aisément à froid la benzoïlsulfophénylamide.

Une solution de l'amide du chlorure de benzoïlsulfophénylamide dans l'ammoniaque faite à chaud devient laiteuse et précipite par l'acide chlorhydrique, tandis que la benzoïlsulfophénylamide traitée par l'ammoniaque, puis refroidie, ne se trouble pas par l'acide chlorhydrique.

Les cristaux obtenus dans la réaction précédente donnent à l'analyse des nombres qui démontrent, comme on le verra plus bas, que c'est bien l'amide de benzoïlsulfophénylamide. Pendant le refroidissement de la dissolution alcoolique, chaque paillette reflète, en se déposant, des couleurs irisées.

Les réactions qui donnent naissance au chlorure et à l'amide peuvent s'exprimer au moyen des équations suivantes :

$$N\left\{\begin{matrix} C^7H^5O \\ C^6H^5SO^2 \\ H \end{matrix}\right\} = O\left\{\begin{matrix} N(C^7H^5)(C^6H^5SO^2) \\ H \end{matrix}\right\},$$

$$O\left\{\begin{matrix} N(C^7H^5)(C^6H^5SO^2) \\ H \end{matrix}\right\} + PhCl^3Cl^2 = \begin{matrix} PhCl^3O^2 + ClH \\ + ClN(C^7H^5)(C^6H^5SO^2), \end{matrix}$$

$$Cl, N(C^7H^5)(C^6H^5SO^2) + N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} = ClH + N\left\{\begin{matrix} N \\ H \\ H(C^7H^5)(C^6H^5SO^2. \end{matrix}\right.$$

$$N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ N(C^7H^5)C^6H^5SO^2) \end{matrix}\right\} = N^2\left\{\begin{matrix} C^7H^5 \\ C^6H^5SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}.$$

Le radical C^7H^5 pouvant être considéré comme l'équivalent de H^3, on pourrait ainsi représenter l'acide ben-

zoïque par la formule

$$O\left\{\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} = O^2\left\{\begin{matrix} C^7H^5 \\ H \end{matrix}\right\},$$

et le benzonitrile par

$$N(C^7H^5).$$

Soumis à l'analyse, ce composé fournit les résultats suivants :

I. Echantillon formé par le chlorure chauffé seulement à 150 degrés.

$0^{gr},228$ de matière ont donné 0,092 d'eau et 0,502 d'acide carbonique.

II. Echantillon obtenu par le chlorure distillé à 240 degrés.

$0^{gr},089$ de matière ont donné 0,040 d'eau et 0,160 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},400$ de matière ont donné 0,292 de platine.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone...	59,7	60,0	»	C^{13}...	156	60,00
Hydrogène.	4,5	5,0	»	H^{12}...	12	4,60
Oxygène...	»	»	»	O^2...	32	12,35
Soufre....	»	»	»	S....	32	12,35
Azote.....	»	»	10,3	N^2...	28	10,70
					260	100,00

Benzoïlsulfophénylamidate de soude.

La benzoïlsulfophénylamide se dissout dans une solution chaude de carbonate de soude en dégageant de l'acide carbonique.

Si l'on évapore à siccité, puis qu'on traite le résidu par l'alcool bouillant, le composé se dépose par l'évaporation sous la forme de gros mamelons sphériques, opaques, qui

ressemblent à des moisissures; la masse desséchée présente l'aspect de la craie. Elle est soluble dans l'eau; la solution traitée par l'acide chlorhydrique précipite d'abondants flocons blancs cristallins qui constituent la benzoïlsulfophénylamide.

La composition du benzoïlsulfophénylamidate de soude peut s'exprimer par la formule

$$N\left\{\begin{matrix} C^7H^5O \\ C^6H^5SO^2 \\ Na \end{matrix}\right\} = O\left\{\begin{matrix} N(C^7H^5)(C^6H^5SO^2) \\ Na \end{matrix}\right\}.$$

L'analyse d'un produit purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu a donné les résultats suivants :

$0^{gr},399$ de matière ont donné $0,103$ de sulfate de soude.

D'où l'on tire :

	Trouvé.	Calculé.		
Carbone . .	»	C^{13}. . .	156	
Hydrogène .	»	H^{10}. . .	10	
Azote.	»	N. . . .	14	
Soufre. . . .	»	S. . . .	32	
Oxygène. . .	»	O^3. . . .	48	
Sodium. . . .	8,36 p. 100	Na. . .	23	8,16 p. 100

Acide benzoïlsulfophénylamique.

La benzoïlsulfophénylamide se dissout dans l'acide sulfurique fumant, lorsqu'on chauffe légèrement. Quelques gouttes d'eau versées dans la solution font cristalliser la masse entière en paillettes qui se dissolvent facilement dans l'eau chaude, et s'en déposent par le refroidissement. La dissolution des cristaux purifiés est très-acide; elle ne précipite pas les sels de baryte et décompose vivement les carbonates.

Lorsqu'on sature la solution acide par du carbonate de baryte, elle donne, après la filtration et l'évaporation, des aiguilles radiées douées de beaucoup d'éclat. L'analyse de

ce sel n'a malheureusement pas fourni de résultats qui concordent avec la théorie. C'est ce qui résulte de l'inspection des nombres suivants :

En effet,

$0^{gr},160$ de matière ont donné 0,466 de sulfate de baryte.

D'où l'on tire :

			Calculé.	
Carbone....	»	C^{13}...	156	
Hydrogène.	»	H^{10}...	10	
Azote.....	»	N....	14	
Soufre.....	»	S....	32	
Oxygène...	»	O^4...	64	
Barium....	23,5 p. 100.	Ba...	68,6	19,65 p. 100
			344,6	

Benzanilide.

Cette matière ne s'attaque pas à froid par le perchlorure de phosphore; mais vient-on à la chauffer légèrement, une vive réaction se manifeste, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il distille du chloroxyde de phosphore. Il convient dans cette réaction d'employer 13 parties de perchlorure de phosphore pour 12 parties de benzanilide. On se débarrasse facilement du perchlorure de phosphore en chauffant la matière qui s'est fluidifiée avec un petit fragment de phosphore, le protochlorure distillant avec facilité.

On obtient de la sorte une masse visqueuse qui constitue le chlorure de benzanilidyle. La chaleur le décompose en divers produits au nombre desquels figure le benzonitrile; il communique à la flamme une coloration verte. Il répand des fumées à l'air. Mêlé à l'eau, il s'échauffe fortement en se décomposant; il se sépare une matière cristalline, insoluble dans l'eau, qui se dissout dans l'alcool et s'en sépare sous la forme de belles lames qui possèdent le même point de fusion que la benzanilide.

Délayé dans l'alcool ordinaire, il s'échauffe au point de

bouillir, et se prend ensuite en une masse cristalline (benzanilide). L'éther sec n'est pas attaqué par le chlorure ; il le dissout facilement.

La chaleur décompose le chlorure de benzanilidyle. Si l'on plonge, en effet, un thermomètre dans la masse, on peut s'assurer qu'il ne reste pas stationnaire pendant la durée de la distillation. Il se condense dans le récipient du benzonitrile ainsi qu'une huile fumant à l'air réfractant fortement la lumière, qui probablement est du chlorure de phényle.

La décomposition s'effectuerait alors d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{Cl.N(C^7H^5)(C^6H^5)}_{\text{Chlorure de benzanilidyle.}} = \underbrace{N(C^7H^5)}_{\text{Benzonitrile.}} + \underbrace{Cl(C^6H^5)}_{\text{Chlorure de phényle.}}$$

La formation du chlorure de benzanilidyle peut s'exprimer au moyen de l'équation suivante :

$$N\left\{\begin{matrix} C^7H^5O \\ C^6H^5 \\ H \end{matrix}\right\} \text{ ou } O\left\{\begin{matrix} N(C^7H^5)(C^6H^5) \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} + PhCl^5 = PhCl^3O + ClH \\ + Cl.N(C^7H^5)(C^6H^5). \end{matrix}$$

Mis en contact avec l'aniline, il se concrète en fournissant un produit cristallin :

$$N\left\{\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} + Cl.N(C^7H^5)(C^6H^5) = N\left\{\begin{matrix} C^6H^5 \\ N(C^7H^5)(C^6H^5) \\ H \end{matrix}\right\} = N^2\left\{\begin{matrix} C^7H^5 \\ (C^6H^5)^2 \\ H \end{matrix}\right\} + Cl$$

Pour obtenir ce produit, on chauffe le chlorure avec un excès d'aniline; de l'acide chlorhydrique se dégage et la masse se solidifie bientôt complétement. Si l'on fait usage d'un excès de chlorure, l'odeur de l'hydrate de phényle se manifeste lorsqu'on reprend la masse épaisse par la potasse bouillante. La solution potassique précipite abondamment par l'acide chlorhydrique. Le précipité, redissous dans l'eau bouillante, s'en sépare, par un refroidissement lent, sous la forme de longues aiguilles blanches.

La solution de ces aiguilles colore en violet foncé les sels de peroxyde de fer; les cristaux présentent en outre le point de fusion de l'acide saliçylique. C'est ce que confirme du reste l'analyse de ce produit.

En effet,

0gr,304 de matière ont donné 0,121 d'eau et 0,683 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, donnent

			Théorie.	
Carbone.....	61,27	C^7.....	84	60,87
Hydrogène...	4,42	H^6....	6	4,35
Oxygène....	34,31	O^3.....	48	34,78
	100,00		138	100,00

La réaction peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$N^2\left\{\begin{matrix} C^7H^5 \\ (C^6H^5)^2 \\ H \end{matrix}\right\} + O\left\{\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} + 4O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = 2N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} + 2O\left\{\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \end{matrix}\right\} + O\left\{\begin{matrix} C^7H^5O^2 \\ K \end{matrix}\right\} + 2H.$$

La composition du produit résultant de l'action de l'aniline sur le chlorure de benzanilidyle se déduit des analyses suivantes.

En effet :

I. 0gr,137 de matière ont donné 0,071 d'eau et 0,422 d'acide carbonique.

II. 0gr,289 du même produit ont donné 0,208 de platine.

Résultats qui, traduits en centièmes, donnent :

Carbone.........	84,0
Hydrogène.......	5,8
Azote...........	10,2
	100,0

et s'accordent avec la formule

$$N^2 \left\{ \begin{matrix} C^7 H^5 \\ (C^6 H^5)^2 \\ H \end{matrix} \right\}.$$

Celle-ci donne en effet :

C^{19}.......	228	83,82
H^{16}......	16	5,89
N^2.......	28	10,29
	272	100,00

Azoture de benzanilidyle et d'hydrogène.

Le carbonate d'ammoniaque sec attaque vivement le chlorure de benzanilidyle. Le produit solide étant lavé à l'eau et repris par l'alcool bouillant, se sépare, par le refroidissement de cette solution, sous la forme de mamelons rayonnés qui présentent une coloration jaune-brunâtre. Les cristaux s'attaquent difficilement par la potasse, même bouillante. C'est l'amide de benzanilidyle.

Sulfophénylamide.

La sulfophénylamide n'est pas attaquée par le perchlorure de phosphore à froid; vient-on à chauffer, un dégagement abondant d'acide chlorhydrique se manifeste, et le mélange entre en fusion. En maintenant le résidu pendant quelque temps à la température de 150 degrés, on détermine le départ du chloroxyde de phosphore. Si l'on verse alors le liquide de la cornue dans un verre, il se concrète par le refroidissement en prismes volumineux.

Délayés dans l'eau, ces cristaux se décomposent brusquement en acide chlorhydrique et en sulfophénylamide, qui se régénère. L'alcool à 85 centièmes les attaque si vivement, qu'il entre immédiatement en ébullition. L'éther anhydre lui-même réagit sur le chlorure, et, en effet, l'évaporation

du liquide éthéré laisse une huile qui ne se prend pas en cristaux, même au bout d'un long temps.

Le carbonate d'ammoniaque sec, broyé avec le chlorure, l'attaque aussitôt. Si, après avoir chauffé légèrement le mélange, on le reprend par l'eau, il se dissout, en même temps qu'il se manifeste une vive effervescence, due à un dégagement d'acide carbonique. Le sel ammoniacal est très-soluble dans l'eau, l'évaporation l'abandonne sous la forme de paillettes brillantes.

L'acide chlorhydrique précipite l'amide de sa solution concentrée dans l'ammoniaque sous la forme d'une poudre blanche cristalline.

Cette dernière est très-soluble dans l'eau bouillante et fort peu dans l'eau froide, propriété qui facilite singulièrement sa purification.

Cette amide se présente sous la forme de paillettes nacrées; leur dissolution est fortement acide et décompose les carbonates.

Les sels qu'elle forme avec les alcalis sont tous très-solubles dans l'eau; ceux qu'elle forme avec la baryte et l'oxyde d'argent le sont à peine.

Les réactions qui donnent naissance au chlorure et à l'amide peuvent s'exprimer au moyen des équations suivantes :

$$N\left\{\begin{matrix} C^6H^5SO^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \text{ ou } O\left\{\begin{matrix} N(C^6H^5SO)H \\ H \end{matrix}\right\} + PhCl^3Cl^2 = PhCl^3O + ClH + Cl.N(C^6H^5SO)H,$$

$$Cl(C^6H^5SO)H + N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} = ClH + N\left\{\begin{matrix} N(C^6H^5SO)H \\ H \\ H \end{matrix}\right\},$$

$$N\left\{\begin{matrix} N(C^6H^5SO)H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} = N^2\left\{\begin{matrix} C^6H^5SO \\ H^3 \end{matrix}\right\}.$$

L'analyse de l'azoture de sulfophénamidyle et d'hydro-

gène a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},230$ de matière ont donné 0,105 d'eau et 0,388 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},190$ ont donné 0,241 de platine.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

			Théorie.	
Carbone......	46,01	C^6.....	72	46,15
Hydrogène...	5,07	H^8.....	8	5,12
Soufre.......	»	S......	32	20,48
Azote.........	17,90	N^2.....	28	17,95
Oxygène.....	»	O......	16	18,00
			156	100,00

et s'accordent parfaitement avec la formule précédente.

Ces recherches fournissent une preuve de plus que les formules chimiques n'expriment que des rapports. Un seul et même corps peut être, en effet, représenté par plusieurs formules, selon sa manière de se comporter dans les diverses réactions auxquelles on le soumet. C'est ainsi que les amides peuvent être rangées ou sous le type ammoniaque ou sous le type oxyde. On doit les considérer comme des ammoniaques par leur mode de formation et la décomposition qu'elles éprouvent de la part des alcalis ; elles se comportent comme des oxydes dans la réaction du perchlorure de phosphore, par leur manière de réagir sur les carbonates et par leur caractère de former des acides viniques avec l'acide sulfurique fumant.

Les chlorures correspondant aux amides étudiées ne se prêtent malheureusement pas à l'analyse ; ils s'altèrent en effet à l'air, cristallisent difficilement et se décomposent en grande partie par la distillation. Néanmoins, bien qu'il m'ait été impossible d'obtenir ces corps dans un état de pureté suffisant pour l'analyse, leur existence n'en demeurera pas moins démontrée par celle des amides qui en résultent,

combinaisons qui toutes s'obtiennent sans peine, cristallisent nettement et qu'on peut purifier avec la plus grande facilité.

Nota. Je n'ai rien voulu changer aux notes que M. Breunlin m'a fait parvenir, je me suis abstenu de toute interprétation, mon rôle s'est borné à les classer. C'est un travail fort incomplet, violemment interrompu, mais dans lequel se révèlent des idées neuves qui ouvrent une voie nouvelle à des recherches pleines d'intérêt.

La notation de M. Gerhardt différant de celle de la plupart des chimistes, je rappellerai que les équivalents qu'il adopte sont les suivants :

H........	1
O........	16
S........	32
C........	12
N........	14

MÉMOIRE SUR L'IODURE DE MÉTHYLÈNE;

Par M. Alexandre BOUTLEROW,
Professeur de Chimie à l'Université de Kasan.

On admet que l'éthylate de soude $\left\{ \begin{matrix} C^4 H^5 \\ Na \end{matrix} \right\} O^2$, composé que l'on obtient en traitant l'alcool par le sodium, possède la constitution de l'hydrate de soude $\left\{ \begin{matrix} Na \\ H \end{matrix} \right\} O^2$. J'ai pensé qu'il serait intéressant de comparer l'action que l'iode exerce sur ces deux composés, et j'ai étudié en conséquence l'action de ce corps simple sur l'éthylate.

Lorsqu'on ajoute, par petites portions, de l'iode en poudre à de l'éthylate de soude cristallisé, une vive réaction accompagnée d'un dégagement de chaleur se manifeste

aussitôt : la masse se liquéfie en partie et se colore en brun; mais au bout de quelques instants, dès que tout l'iode ajouté est entré en combinaison, cette coloration disparaît. En continuant l'addition de l'iode, on obtient finalement un magma jaune et épais.

Pour que la décomposition de l'éthylate soit complète et que la coloration brune indiquant la présence de l'iode libre persiste, il faut employer plus d'un équivalent d'iode pour chaque équivalent d'éthylate. Le mélange étant distillé au bain-marie, il passe de l'alcool tenant en dissolution une matière huileuse, pesante, qui peut en être séparée par l'addition de l'eau. Le résidu de la distillation, traité par l'eau, se dissout en grande partie et laisse de l'iodoforme. La solution aqueuse contient de l'iodure de sodium et du formiate de soude, mais point d'iodate. En évaporant cette solution et distillant le résidu salin avec de l'acide tartrique, on peut constater la présence de l'acide formique dans la liqueur distillée, au moyen d'un sel d'argent. En même temps, l'alcool paraît être régénéré dans cette réaction, que l'on peut exprimer sans doute par l'équation

$$8\left(\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ Na\end{matrix}\right\}O^2\right) + 16I = C^2HNaO^4 + 6\left(\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ H\end{matrix}\right\}O^2\right) + 3C^2HI^3 + 7NaI.$$

En prenant 1 équivalent d'iode pour chaque équivalent d'éthylate, et en distillant à peu près jusqu'à siccité, on obtient, dans la liqueur distillée, une quantité assez notable d'huile relativement à l'iodoforme qui reste dans le résidu; tandis que ce dernier se montre, au contraire, en excès si le magma jaune est traité directement par de l'eau sans avoir été soumis à la distillation.

Ces observations semblent indiquer que la matière huileuse n'est qu'un produit secondaire provenant de l'action de l'éthylate sur l'iodoforme. J'ai dû étudier cette action.

Sur l'iodoforme en poudre contenu dans un matras spa-

cieux, on verse peu à peu une solution moyennement concentrée d'éthylate de soude obtenu par la dissolution du sodium dans une quantité un peu considérable d'alcool absolu. Pour que la réaction commence, on est obligé de chauffer le mélange en mettant le matras pour quelques instants dans un bain-marie. Bientôt on voit la masse entrer en une vive ébullition, qui n'est pas accompagnée cependant d'un dégagement de gaz. La réaction terminée et la liqueur ne possédant plus une réaction alcaline, on verse une nouvelle quantité de la solution d'éthylate, on chauffe et on continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait employé environ 3 équivalents d'éthylate (calculés d'après la quantité de sodium dissous) pour 1 équivalent d'iodoforme. A ce moment le liquide montre une réaction alcaline faible, mais persistante; on le chauffe encore pendant quelques minutes, puis on l'étend avec de l'eau. On obtient ainsi une liqueur laiteuse, jaunâtre, et au bout de quelques instants on voit une matière brune, huileuse, se déposer au fond du vase. Quand l'opération est bien conduite, l'huile contient peu de matières étrangères; mais si on chauffe trop longtemps, ou si l'éthylate a été employé en trop grand excès, la substance huileuse est mélangée avec un produit de décomposition brun, pulvérulent et insoluble dans l'alcool.

Il reste, au contraire, de l'iodoforme non transformé quand on a chauffé trop peu ou quand l'éthylate n'a pas été ajouté en quantité suffisante.

La présence d'un excès d'alcali paraît aussi empêcher l'huile de se déposer; l'addition de quelques gouttes d'acide la précipite alors facilement. Au bout de vingt-quatre heures, toute l'huile est déposée et la solution aqueuse devient transparente. On décante, on lave l'huile et on la rectifie avec de l'eau dont la vapeur l'entraîne facilement.

Le corps ainsi obtenu est parfaitement identique avec l'huile provenant de l'action de l'iode sur l'éthylate de soude; je m'en suis assuré par l'analyse. Soumis à la distilla-

tion, il bout vers 181 degrés, mais éprouve en même temps une décomposition partielle en perdant de l'iode. La partie rectifiée est toujours colorée, et pendant la distillation on voit bientôt le thermomètre monter, tandis que le résidu se colore de plus en plus.

Après avoir été rectifié avec de l'eau et séché sur du chlorure de calcium fondu, le corps ainsi obtenu présente les propriétés suivantes : c'est une huile jaunâtre, réfractant fortement la lumière, possédant la propriété singulière de ne mouiller le verre que très-imparfaitement; son odeur est analogue à celle du chloroforme et rappelle en même temps l'odeur de l'iodure d'éthyle; sa saveur est franchement sucrée. C'est la plus dense de toutes les substances organiques liquides. Sa densité à + 5 degrés est = 3,342; à la température de + 2 degrés elle se prend en une masse cristalline composée de larges lamelles brillantes qui ne fondent qu'à + 5 degrés. La solidification, une fois commencée à cette température, continue même à + 3 degrés. Au moment de la cristallisation il y a une diminution de volume très-considérable. Le coefficient de dilatation de cette substance est aussi très-grand : 0^{gr},9645 remplissent à + 100 degrés le même volume qui est occupé à 5 degrés par 1^{gr},0407. Regardant ces nombres seulement comme approximatifs, je n'ose pas en déduire le coefficient de la dilatation. Ce corps n'est attaqué ni par la lessive de potasse aqueuse ni par l'acide nitrique moyennement concentré et bouillant.

L'analyse a conduit à la formule

$$C^2 H^2 I^2,$$

qui représente l'*iodure de méthylène*. homologue de la liqueur des Hollandais et représentant le premier terme de cette série.

I. 0^{gr},6690 du corps ont donné 0,1200 d'acide carbonique et 0,0500 d'eau.

0^{gr},3895 de matière ont fourni 0,6870 d'iodure d'argent.

II. $0^{gr},6200$ de substance ont donné 0,1040 d'acide carbonique et 0,0480 d'eau.

$0^{gr},6540$ de la matière ont donné 1,1580 d'iodure d'argent.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
C......	4,88	4,56	C^2.....	4,47
H......	0,82	0,85	H^2.....	0,74
I......	95,30	95,68	I^2.....	94,77
				99,98

Dans ces deux cas la substance contenait un peu d'iode libre. La première analyse se rapporte à la portion de corps obtenue dans la réaction de l'iode sur l'éthylate de soude rectifié avec de l'eau ; la seconde, à la matière provenant de la transformation directe de l'iodoforme.

L'iodure de méthylène paraît déjà avoir été entrevu par divers chimistes, mais sa composition a été méconnue. En 1824 Serrulas a décrit (1) un corps obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'iodoforme, et nommé par lui protohydriodure de carbone. D'après les propriétés mentionnées par Serrulas, ce corps paraît être identique avec l'iodure de méthylène.

Il y a quelques mois M. Brüning a publié, dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, les résultats d'un travail fait par lui dans le laboratoire de M. Strecker et où il décrit un produit obtenu par l'action de la lessive alcoolique de potasse sur l'iodoforme. Ce produit possède toutes les propriétés de l'iodure de méthylène : même densité (3,345), même point d'ébullition (181 ou 182 degrés), même quantité de carbone et d'hydrogène obtenus par le dosage. Mais la quantité d'iode trouvée par M. Brüning est trop

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e serie, tome XXV, page 311.

faible, ce qui l'a conduit à proposer la formule

$$C^2HI^2O,$$

peu vraisemblable pour une condensation correspondante à 4 volumes de vapeur. N'ayant pas eu assez de la matière à ma disposition, je n'ai pas pu prendre la densité de vapeur qui est peu différente pour les deux formules. La densité trouvée par M. Brüning (9,55) s'approche davantage de la densité théorique exigée par sa formule que de celle qu'exige la mienne; cependant, si l'on considère la propriété de la substance de se décomposer partiellement par l'action de la chaleur, on n'attachera pas trop d'importance aux résultats déduits de la densité de vapeur.

Voulant m'éclairer sur la nature des produits qui prennent naissance en même temps que l'iodure de méthylène, j'ai évaporé la solution aqueuse décantée de l'huile. M'étant assuré qu'elle contenait, outre l'iodure de sodium, les sels d'acides organiques volatils, j'ai distillé le résidu avec un excès d'acide tartrique. La liqueur rectifiée était fortement acide et on remarquait à sa surface quelques traces d'huile. Neutralisée par l'eau de baryte, elle laissait par l'évaporation un résidu salin que je n'ai pas pu obtenir à l'état cristallisé. Le dosage de carbone, d'hydrogène et de baryte ont fourni cependant des nombres qui laissent entrevoir la présence des acides gras volatils de la série $C^n H^n O^4$.

0gr,6025 de la matière ont donné 0,6875 d'acide carbonique et 0,2535 d'eau.

0gr,6660 de la substance ont fourni 0,4440 de sulfate de baryte.

En centièmes :

C	31,12
H	4,66
Ba	39,18
O	25,04
	100,00

Le sel barytique distillé avec de l'acide phosphorique a donné une liqueur acide, et quand le résidu eut atteint un certain degré de concentration, une couche mince d'un liquide oléagineux et acide a surnagé. La liqueur obtenue par la distillation, neutralisée avec du carbonate de soude, évaporée et précipitée par l'azotate d'argent, a fourni des sels d'argent qui ont donné à l'analyse les nombres suivants :

QUANTITÉ du sel.	QUANTITÉ de l'argent.	THÉORIE	
		pour l'acide caproïque.	pour l'acide valérianique.
0,0475	0,0235	0,0245	0,0230
0,0105	0,0050	0,0054	0,050

Ces résultats mettent hors de doute la présence des acides gras d'un poids atomique considérable et qui est au moins de l'acide valérianique. D'un autre côté on a constaté la présence de l'acide formique dans les liqueurs acides provenant de la distillation. Cette formation synthétique de molécules contenant au moins jusqu'à C^{10} ou même C^{12} dans une réaction entre deux corps dont les molécules contiennent C^2 et C^4, et où la température ne dépasse pas 100 degrés, me paraît digne d'être mentionnée.

La composition de l'iodure de méthylène étant établie, il s'agissait d'étudier la manière dont ce corps se comporterait dans des doubles décompositions. On a choisi, pour cela, l'acétate d'argent, dont la réaction sur les corps de la série $C^n H^n Cl^2$ peut être prévue par les travaux de M. Wurtz.

Un équivalent de l'iodure de méthylène a été mélangé exactement avec 2 équivalents d'acétate d'argent et un peu d'acide acétique cristallisable, d'après la méthode générale donnée par M. Wurtz. Ce mélange chauffé à 100 degrés

donne immédiatement lieu à une double décomposition. On n'observe point un dégagement de gaz, et l'on voit bientôt le sel d'argent se convertir en une masse jaunâtre d'iodure d'argent. Après avoir chauffé pendant quelques heures, on épuise le mélange par de l'éther, on filtre et, après avoir chassé l'éther par une distillation au bain-marie, on distille le reste avec un thermomètre. Pendant la distillation, le thermomètre s'élève graduellement jusqu'à 170 degrés, température à laquelle passe un produit huileux. Ce produit, quoique formé par une réaction qui s'accomplit aisément, retient avec beaucoup d'opiniâtreté les dernières traces de la substance iodée. On ne parvient à l'éloigner qu'après quelques distillations successives sur de petites quantités d'acétate d'argent.

La matière ainsi obtenue, bouillant à 170 degrés, représente un liquide incolore, huileux, plus dense que l'eau; elle commence par tomber au fond de ce liquide et finit par s'y dissoudre complétement si la quantité d'eau est assez considérable et si l'on agite le mélange. Elle est douée d'une saveur aromatique, faible d'abord, mais devenant bientôt piquante comme celle du poivre. Son odeur rappelle au commencement celle de l'acide acétique, mais, un peu plus tard, elle devient extrêmement âcre et pénétrante, surtout quand le liquide est chauffé. La formule de ce corps est $C^{10}H^{8}O^{8} = \left\{ \begin{matrix} C^{2}H^{2} \\ 2(C^{4}H^{3}O^{2}) \end{matrix} \right\} O_{4}$, comme le prouve l'analyse et la décomposition par les alcalis. C'est le *biacétate de méthylène*. En effet, l'analyse a donné :

0gr,2165 de la matière, 0,3555 d'acide carbonique et 0,1215 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C......	44,75	C^{10}......	45,45
H......	6,23	H^{8}......	6,06
O......	49,02	O^{8}......	48,48
	100,00		99,99

Il est vrai que les nombres obtenus ne correspondent pas tout à fait à la théorie; mais, comme une autre formule est inadmissible, je crois pouvoir regarder l'analyse comme concluante.

Tous les essais de doser l'acide acétique de ce corps en le décomposant par l'eau de baryte et en dosant celui-ci sous forme de sulfate ont donné des résultats trop élevés, ce qui s'explique par la décomposition ultérieure du groupe méthylique qui devrait être mis en liberté. En effet, la substance se dissout facilement dans des solutions alcalines et est vivement attaquée par la potasse caustique solide avec formation d'acétate alcalin; mais ce sel est mélangé de formiate. Dans cette réaction le glycol $C^2 H^4 O^4$ n'a pas pu être obtenu.

L'essai d'autres méthodes pour obtenir ce glycol, ainsi que l'étude des dérivés qui pourront se produire par l'action de différents réactifs sur l'iodure de méthyle, feront l'objet de mes recherches ultérieures.

L'existence dans l'iodure de méthylène $C^2 H^2 I^2$ du radical diatomique $C^2 H^2$ complète la série des radicaux les plus simples renfermant 2 équivalents de carbone. Ces radicaux sont

Méthyle monoatomique.......	$C^2 H^3$
Ethylène diatomique.........	$C^2 H^2$
Formyle triatomique..........	$C^2 H$

On voit que dans cette série, comme pour les radicaux homologues plus complexes, la basicité augmente en raison de la perte des équivalents d'hydrogène.

En terminant, c'est pour moi un devoir d'exprimer ma reconnaissance à M. Wurtz dans le laboratoire duquel ces recherches ont été entreprises et dont les conseils bienveillants m'ont guidé dans le cours de mon travail.

RECHERCHES SUR LES ACIDES AMIDÉS;

Par M. Auguste CAHOURS.

En comparant au glycocolle l'acide amidé dérivé de l'acide benzoïque par la réduction du composé nitrogéné correspondant, je fus frappé de l'analogie de propriétés que présentent ces corps. En effet, de même que cette curieuse substance, il s'unit tout à la fois aux bases et aux acides en formant des composés bien définis et nettement cristallisés, ainsi que l'a si bien remarqué M. Gerland, auquel on doit la découverte de ces intéressants produits. De plus ces composés présentent, pour la plupart, cette saveur légèrement sucrée qu'on observe dans les combinaisons formées par le glycocolle. Je me suis demandé dès lors s'il ne serait pas possible de produire, à la manière de ce dernier, des combinaisons de l'acide benzamique avec d'autres acides que les acides azotique et sulfurique, et par suite si les différents homologues de l'acide benzamique, qui présentent avec lui de si frappantes analogies au point de vue de la génération et de la composition, ne se comporteraient pas d'une manière toute semblable.

Je me suis assuré que l'acide benzamique forme en effet des combinaisons définies avec les acides phosphorique, oxalique, chlorhydrique, bromhydrique. J'ai de plus obtenu des combinaisons analogues entre ces divers acides minéraux et les acides toluamique, cuminamique, anisamique qui cristallisent avec la plus grande facilité.

Je décrirai successivement les propriétés des composés formés par ces divers acides amidés, j'en ferai connaître la composition, et je terminerai cette étude en présentant quelques considérations relatives à leur constitution, m'efforçant de faire saisir les liens de parenté qui rattachent ces corps au glycocolle, qu'on doit considérer, ainsi que

je le démontrerai, comme le véritable acide acétamique.

Les acides benzamique, toluamique, cuminamique jouent, à mon avis, dans la série benzoïque, le même rôle que le glycocolle et ses homologues dans la série formique, et l'on ne saurait mettre en doute que du jour où l'on donnera naissance aux acides acétique, propionique, butyrique, etc., mononitrés, la réduction de ces corps par l'acide sulfhydrique ou l'acétate de fer fournira le glycocolle, l'alanine, etc. Le tableau suivant fera du reste parfaitement ressortir ces analogies.

Série formique.

$C^4 H^4 O^4$, Acide acétique.	$C^4 H^3 (Az H^2) O^4$, Glycocolle.
$C^6 H^6 O^4$, Acide propionique.	$C^6 H^5 (Az H^2) O^4$, Alanine.
$C^{12} H^{12} O^4$, Acide caproïque.	$C^{12} H^{11} (Az H^2) O^4$, Leucine.

Série benzoïque.

$C^{14} H^6 O^4$, Acide benzoïque.	$C^{14} H^5 (Az H^2) O^4$, Acide benzamique.
$C^{16} H^8 O^4$, Acide toluique.	$C^{16} H^7 (Az H^2) O^4$, Acide toluamique.
$C^{20} H^{12} O^4$, Acide cuminique.	$C^{20} H^{11} (Az H^2) O^4$, Acide cuminamique.

ACIDE BENZAMIQUE.

Je ne reviendrai pas ici sur l'acide benzamique, dont les propriétés ont été si bien décrites par M. Gerland; je me contenterai de faire connaître quelques nouveaux sels formés par ce produit, qui serviront à en établir la véritable nature.

Chlorhydrate d'acide benzamique.

Ce composé s'obtient en faisant dissoudre de l'acide benzamique bien pur dans un excès d'acide chlorhydrique bouillant auquel on ajoute de l'alcool, puis abandonnant la dissolution à un refroidissement gradué. Le composé chlorhydrique, fort peu soluble dans une liqueur très-acide, se dépose lentement, à mesure que la liqueur se refroidit, sous la forme de fines aiguilles qui, séchées sur du papier buvard, présentent un éclat satiné.

A l'état de pureté, le chlorhydrate benzamique se présente sous la forme de prismes déliés, incolores, peu solubles dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique, mais assez solubles dans l'eau pure ainsi que dans l'alcool. De l'éther ajouté à la dissolution alcoolique n'en précipite rien; il fond à une douce chaleur. Le bichlorure de platine forme, avec le chlorhydrate benzamique, une combinaison que l'alcool dissout assez bien, et qui cristallise avec facilité par l'évaporation de la liqueur. Le sublimé corrosif donne également une combinaison cristallisée. Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},431$ de matière m'ont donné 0,181 d'eau et 0,768 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},360$ du même produit m'ont donné 0,292 de chlorure d'argent, soit 20,11 pour 100.

Résultats qui, réduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	48,66	»	C^{14}..	84,0	48,41
Hydrogène....	4,67	»	H^8...	8,0	4,61
Azote........	»	»	Az...	14,0	8,07
Chlore......	»	20,11	Cl...	35,5	20,46
Oxygène.....	»	»	O^4...	32,0	18,45
				173,5	100,00

Bromhydrate d'acide benzamique.

L'acide bromhydrique forme avec l'acide benzamique une combinaison qui cristallise en fines aiguilles, présentant la ressemblance la plus parfaite avec le chlorhydrate. Peu soluble dans l'eau chargée d'acide bromhydrique à la manière de ce dernier, elle se dissout facilement dans l'eau pure ainsi que dans l'alcool.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},400$ de matière m'ont donné 0,138 d'eau et 0,563 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},441$ du même produit m'ont donné 0,378 de bromure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, donnent :

Carbone........	38,38
Hydrogène......	3,82
Brome..........	36,28

et s'accordent avec la formule

$$C^{14} H^7 Az O^4, Br H.$$

En effet, on a :

C^{14}.....	84	38,53
H^8.....	8	3,67
Az.....	14	6,42
Br.....	80	36,69
O^4.....	32	14,69
	218	100,00

Chloroplatinate d'acide benzamique.

Si l'on verse sur un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide benzamique un léger excès de bichlorure de platine, le tout se dissout avec facilité sous l'influence de la chaleur, surtout si l'on ajoute de l'alcool au mélange. Par une éva-

poration lente, il se dépose de belles aiguilles qui constituent le chloroplatinate d'acide benzamique, ainsi que le démontrent les analyses qui vont suivre.

Tantôt ce composé se présente sous la forme de belles aiguilles d'un jaune d'or à éclat soyeux, tantôt sous la forme de petites masses hémisphériques brunâtres formées de fines aiguilles partant d'un centre commun. Ces différences dans la cristallisation de ce composé paraissent dépendre d'une évaporation plus ou moins rapide, ainsi que des proportions d'alcool et d'eau qui forment le dissolvant.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné 0,111 d'eau et 0,453 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},420$ du même produit m'ont donné 0,119 de platine métallique.

III. $0^{gr},344$ d'un second échantillon m'ont donné 0,098 de platine métallique.

IV. $0^{gr},302$ de matière m'ont donné 0,392 de chlorure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV
Carbone.	24,71	»	»	»
Hydrogène. . .	2,46	»	»	»
Azote.	»	»	»	»
Oxygène.	»	»	»	»
Chlore.	»	»	»	31,45
Platine.	»	28,33	28,49	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{14} H^{7} Az O^{4} H Cl, Pt Cl^{2}.$$

En effet, on a :

C^{14}.....	84,0	24,52
H^{8}.....	8,0	2,34
Az.....	14,0	4,09
O^{4}.....	32,0	9,34
Cl^{3}.....	106,5	31,10
Pt.....	98,0	28,61
	342,5	100,00

L'acide anthranilique, isomère de l'acide benzamique, donne avec les acides de beaux sels bien cristallisés, semblables aux précédents, ainsi que je m'en suis assuré.

Benzamate éthylique.

Le nitrobenzoate d'éthyle étant réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque, fournit un liquide rougeâtre qui n'est autre que le benzamate éthylique. Pour le débarrasser de l'éther nitrobenzoïque qui pourrait échapper à la réaction, on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique qui le dissout facilement, et n'exerce aucune action sur ce dernier produit. En ajoutant à la liqueur acide un excès d'ammoniaque, l'éther benzamique se précipite. On le lave alors à grande eau, puis on le dessèche sous le récipient de la machine pneumatique, à côté d'un vase renfermant de l'acide sulfurique concentré. Ce produit, que les lessives alcalines refusent de dissoudre et qui jouit de propriétés basiques très-manifestes, s'unit facilement aux acides avec lesquels il forme des combinaisons définies qui, pour la plupart, cristallisent très-bien. Quelques-uns de ces sels sont déliquescents.

A peine soluble dans l'eau, ce produit se dissout en fortes proportions dans l'alcool et dans l'éther, d'où il se sépare par l'évaporation sous la forme d'une huile limpide.

Une dissolution concentrée de potasse caustique ne l'attaque pas à froid ; à la température de l'ébullition, la décomposition est complète, de l'alcool se régénère, et l'on obtient un benzamate alcalin.

En contact avec une dissolution aqueuse d'ammoniaque,

il disparaît graduellement et finit par se transformer en amide benzamique, ainsi que l'exprime l'équation

$$C^{14}H^{6}(C^{4}H^{5})AzO^{4} + AzH^{3} = C^{4}H^{6}O^{2} + C^{14}H^{6}(AzH^{2})AzO^{2}.$$

Ce produit n'est autre chose que la phénylurée.

L'analyse de ce produit m'a donné les résultats suivants :

$0^{gr},314$ de matière m'ont donné 0,194 d'eau et 0,751 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit :

Carbone.	65,13
Hydrogène.	6,85

Ce qui s'accorde avec la formule

$$C^{18}H^{11}AzO^{4} = C^{14}H^{6}AzO^{4} \atop (C^{4}H^{5})$$

En effet, on a :

C^{18}.	108	65,45
H^{11}.	11	6,67
Az.	14	8,48
O^{4}.	32	19,40
	165	100,00

Je vais décrire sommairement quelques-uns des sels formés par le benzamate éthylique.

Chlorhydrate benzaméthylique.

Le benzamate éthylique s'unit immédiatement à l'acide chlorhydrique dans lequel il se dissout en quantités considérables. La dissolution, étant placée sous une cloche à côté de gros fragments de chaux vive, laisse déposer, par une évaporation lente, la combinaison sous forme de cristaux.

La masse cristalline étant desséchée par expression dans du papier buvard est reprise par de l'alcool concentré bouillant, puis filtrée. La liqueur claire étant enfin soumise à l'évaporation, laisse déposer de beaux prismes à peine colorés qui constituent le chlorhydrate benzaméthylique à l'état de pureté.

L'éther le dissout moins facilement que l'alcool.

Par la distillation, une partie se décompose.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},367$ de matière m'ont donné 0,202 d'eau et 0,716 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},505$ du même produit m'ont donné 0,392 de chlorure d'argent, soit 0,090 de chlore.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	53,21	»	C^{18}...	108,0	53,59
Hydrogène...	6,11	»	H^{12}..	12,0	5,95
Azote.......	»	»	Az...	14,0	6,95
Chlore.......	»	17,82	Cl...	35,5	17,62
Oxygène	»	»	O^4...	32,0	15,89
				201,5	100,00

Ce qui conduit à la formule

$$C^{18}H^{11}AzO^4, HCl = C^{14}H^6(C^4H^5)AzO^4, HCl.$$

Chloroplatinate benzaméthylique.

Vient-on à mêler des dissolutions concentrées de bichlorure de platine et de chlorhydrate benzaméthylique, il se dépose bientôt un précipité cristallin. Ce dernier, repris par l'alcool bouillant, s'y dissout et s'en sépare par l'évaporation sous la forme d'aiguilles prismatiques, de couleur orangée, qui peuvent acquérir un assez grand volume lorsque l'évaporation de la dissolution s'est faite avec beaucoup de lenteur.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},540$ de matière m'ont donné 0,170 d'eau et 0,576 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},412$ du même produit m'ont donné 0,108 de platine métallique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.	29,08	»	C^{18}...	108,0	29,15
Hydrogène. ..	3,48	»	H^{12}...	12,0	3,24
Azote.	»	»	Az...	14,0	3,78
Platine.	»	26,21	Pt...	98,0	26,45
Chlore.	»	»	Cl^{3}...	106,5	28,74
Oxygène.	»	»	O^{4}...	32,0	8,64
				370,5	100,00

Azotate benzaméthylique.

L'éther benzamique se dissout avec la plus grande facilité dans l'acide azotique de concentration moyenne. La dissolution, abandonnée sous une cloche au-dessus de la chaux vive, laisse déposer au bout de quelques jours des cristaux fibreux, de couleur brunâtre, qui se dissolvent en toute proportion dans l'alcool et dans l'eau. L'éther les dissout aussi facilement.

Pour purifier ces cristaux, on les comprime entre des doubles de papier buvard, on les dissout dans la moindre quantité d'eau possible, puis on abandonne la dissolution sous le récipient de la machine pneumatique.

Ainsi purifié, l'azotate de benzaméthyle se présente sous la forme de prismes très-minces qui s'accolent les uns aux autres. Chauffé légèrement, ce produit entre en fusion; une température plus élevée le décompose.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

$0^{gr},500$ de matière m'ont donné 0,244 d'eau et 0,862 d'acide carbonique.

$0^{gr},368$ de matière m'ont donné 45 centimètres cubes d'azote à la température de 10 degrés et sous la pression de $0^{m},760$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nom-

bres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.	47,08	»	C^{16}. . .	108	47,87
Hydrogène. . .	5,40	»	H^{12}. . .	12	5,26
Azote.	»	12,15	Az^{2}. . .	28	12,28
Oxygène.	»	»	O^{10}. . .	80	35,09
				228	100,00

et s'accordent avec la formule

$$C^{18} H^{12} Az^2 O^{10} = C^{18} H^{11} Az O^4, Az O^5, HO.$$

Benzamate méthylique.

Le nitrobenzoate de méthylène donne par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque du benzamate méthylique dont les propriétés sont entièrement comparables à celles du benzamate éthylique. C'est une huile de couleur brunâtre qui, par la purification, devient incolore. Cette substance forme avec les acides des composés définis qui se comportent, avec les réactifs, de la même manière que son homologue. De même que ces derniers, les sels qu'il forme sont très-solubles, quelques-uns même sont déliquescents.

Je me contenterai de faire connaître l'analyse d'un échantillon préparé avec les plus grands soins.

I. $0^{gr},360$ de ce composé m'ont donné 0,196 d'eau et 0,840 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},400$ du même produit m'ont donné 0,211 d'eau et 0,931 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.	63,62	63,47	C^{16}. . .	96	63,57
Hydrogène. .	6,04	5,86	H^{9}. . .	9	5,96
Azote.	»	»	Az. . .	14	9,27
Oxygène.	»	»	O^{4}. . .	32	21,20
				151	100,00

et s'accordent avec la formule

$$C^{16} H^9 Az O^4 = C^{14} H^6 Az O^4. \atop (C^2 H^3)$$

ACIDE TOLUAMIQUE.

La réduction de l'acide nitrotoluique par le sulfhydrate d'ammoniaque fournit un acide amidé désigné sous le nom d'acide toluamique, dont on doit la découverte à M. Bouilhet. Ce composé, qui présente les analogies les plus manifestes avec l'acide benzamique, forme ainsi que lui des combinaisons parfaitement définies avec les acides.

N'ayant à ma disposition qu'une assez faible quantité de cette substance, je me suis contenté de préparer le chlorhydrate et le chloroplatinate, composés qui cristallisent avec une grande netteté. L'analyse et les propriétés de ces produits démontrent d'une manière assez claire l'analogie de l'acide toluamique avec son homologue l'acide benzamique.

Chlorhydrate d'acide toluamique.

L'acide chlorhydrique forme avec l'acide toluamique une combinaison parfaitement analogue à celle que fournit l'acide benzamique. Peu soluble dans l'eau froide acidulée d'acide chlorhydrique, le chlorhydrate d'acide toluamique s'y dissout beaucoup mieux à l'ébullition et s'en dépose, par un refroidissement gradué, sous la forme de petites aiguilles d'apparence nacrée. L'alcool le dissout plus facilement que l'eau.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},420$ de matière m'ont donné 0,198 d'eau et 0,800 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},542$ du même produit m'ont donné 0,412 de chlorure d'argent, soit 18,81 pour 100 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	52,00	»	C^{16}...	96,0	51,20
Hydrogène...	5,25	»	H^{10}..	10,0	5,33
Azote.......	»	»	Az...	14,0	7,46
Chlore.......	»	18,81	Cl...	35,5	18,93
Oxygène.....	»	»	O^4...	32,0	17,08
				187,5	100,00

Chloroplatinate d'acide toluamique.

Si l'on ajoute de l'alcool à un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide toluamique et de bichlorure de platine et qu'on porte le liquide à l'ébullition, tout se dissout. La liqueur étant soumise à l'évaporation laisse déposer des aiguilles d'un rouge brun, qui sont un composé de bichlorure de platine et de chlorhydrate toluamique, ainsi que le démontrent les nombres suivants :

I. $0^{gr},470$ de matière m'ont donné 0,131 d'eau et 0,468 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},372$ du même produit m'ont donné 0,102 de platine métallique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	27,16	»	C^{16}...	96,0	26,93
Hydrogène...	3,09	»	H^{10}...	10,0	2,80
Azote.......	»	»	Az...	14,0	3,92
Chlore......	»	»	Cl^3...	106,5	29,73
Platine......	»	27,42	Pt...	98,0	27,49
Oxygène....	»	»	O^4...	32,0	9,13
				356,5	100,00

ACIDE CUMINAMIQUE.

La réduction du nitrocuminate d'ammoniaque par un excès d'acide sulfhydrique engendre un acide amidé qui joue, relativement à l'acide cuminique, le même rôle que l'acide benzamique à l'égard de l'acide benzoïque. Pour l'isoler à l'état de pureté, on n'a qu'à suivre une marche analogue à celle dont on fait usage pour la préparation de l'acide benzamique : concentration de la liqueur à une douce chaleur jusqu'à expulsion de tout excès d'ammoniaque, afin de déterminer la séparation du soufre; décomposition de la liqueur concentrée par un très-léger excès d'acide acétique, et lavage à l'eau froide du précipité formé. On dissout ce dernier dans l'alcool après une dessiccation préalable, puis on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée. On obtient ainsi des cristaux incolores ou très-légèrement colorés en jaune, peu solubles dans l'eau froide et beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther les dissolvent bien mieux encore. Par l'évaporation de ces liquides, on obtient des cristaux tabulaires qui rappellent ceux de l'acide cuminique.

Ainsi purifié, l'acide cuminamique, à l'instar de son homologue l'acide benzamique, se combine indifféremment avec les acides et avec les bases avec lesquels il forme des combinaisons définies et cristallisables.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

$0^{gr},325$ de matière m'ont donné 0,209 d'eau et 0,797 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.		Théorie.	
Carbone.	66,80	C^{20}. .	120,0	67,04
Hydrogène. . .	7,13	H^{13}. . .	13,0	7,26
Azote.	»	Az. . .	14,0	7,81
Oxygène.	»	O^{4}. . .	32,0	17,89
			179,0	100,00

Distillé sur de la baryte anhydre ou sur des fragments de potasse caustique, l'acide cuminamique se décompose : un carbonate alcalin prend naissance, en même temps qu'il se dégage une vapeur condensable en un liquide à odeur ammoniacale et aromatique tout à la fois, qui présente les caractères et la composition de la cumidine, ainsi que j'ai pu m'en assurer par l'analyse et la détermination du platine du chloroplatinate qui cristallise très-bien.

En effet :

I. 0gr,500 de matière m'ont donné 0,192 d'eau et 0,588 d'acide carbonique.

II. 0gr,281 du même produit ont laissé par la combustion 0,081 de platine métallique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone....	32,00	»	C^{18}...	108,0	31,72
Hydrogène...	4,26	»	H^{14}...	14,0	4,11
Azote......	»	»	Az...	14,0	4,11
Chlore.....	»	»	Cl^{3}...	106,5	31,27
Platine.....	»	28,83	Pt...	98,0	28,79
				340,5	100,00

et s'accordent, comme on le voit, avec la composition du chloroplatinate de cumidine.

Quant à la formation de la cumidine dans ces circonstances, elle s'explique au moyen de l'équation

$$C^{20}H^{13}AzO^{4} + 2BaO = 2(CO^{2}, BaO) + C^{18}H^{13}Az.$$

Chlorhydrate d'acide cuminamique.

L'acide cuminamique se dissout en petites quantités dans l'acide chlorhydrique bouillant et s'en sépare, par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles déliées. En ajoutant de l'alcool au mélange précédent, il se dissout une plus

grande quantité de chlorhydrate cuminamique. Une évaporation ménagée fournit ce dernier à l'état de prismes minces et brillants. L'eau pure le dissout assez bien ; de l'acide chlorhydrique ajouté au mélange en sépare une partie.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},315$ de matière m'ont donné 0,187 d'eau et 0,642 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},258$ du même produit m'ont donné 0,170 de chlorure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I	II.		Théorie.	
Carbone.	55,56	»	C^{20}. . .	120,0	55,68
Hydrogène. . .	6,56	»	H^{14}. . .	14,0	6,49
Azote.	»	»	Az. . .	14,0	6,49
Chlore.	»	16,28	Cl . .	35,5	16,47
Oxygène.	»	»	O^{4}. . .	32,0	14,87
				215,5	100,00

Ce qui s'accorde avec la formule

$$C^{20} H^{13} Az O^{4}, H Cl.$$

Chloroplatinate d'acide cuminamique.

Ce composé, qui s'obtient par la combinaison directe du bichlorure de platine et du chlorhydrate cuminamique, se présente sous la forme d'aiguilles rougeâtres qui peuvent acquérir quelquefois d'assez grandes dimensions lorsque l'évaporation de la dissolution alcoolique se fait lentement.

Pour le préparer, on mêle des solutions concentrées des deux substances auxquelles on ajoute de l'alcool ordinaire, puis on chauffe jusqu'à dissolution complète, on filtre et l'on abandonne à l'évaporation spontanée la liqueur refroidie.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},475$ de matière m'ont donné 0,162 d'eau et 0,540 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},406$ du même produit m'ont donné 0,103 de platine métallique.

III. $0^{gr},300$ d'un second échantillon m'ont donné 0,077 de platine métallique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone...	31,00	»	»	C^{20}..	120,0	31,21
Hydrogène.	3,79	»	»	H^{14}..	14,0	3,64
Azote.....	»	»	»	Az..	14,0	3,64
Chlore....	»	»	»	Cl^{3}..	106,5	27,69
Platine....	»	25,37	25,66	Pt..	98,0	25,48
Oxygène...	»	»	»	O^{4}..	32,0	8,34
					384,5	100,00

Sulfate cuminamique.

L'acide sulfurique forme avec l'acide cuminamique une combinaison cristallisée en aiguilles soyeuses qui présente la plus grande ressemblance avec le sulfate benzamique. Ce composé s'obtient en faisant agir à une douce chaleur un léger excès d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau sur l'acide cuminamique et ajoutant de l'alcool jusqu'à dissolution complète. La combinaison se dépose bientôt, par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles blanches, déliées, d'un aspect satiné, peu solubles dans l'eau froide et se dissolvant avec facilité dans l'eau bouillante. La saveur légèrement sucrée de ces cristaux ressemble à celle du sulfate benzamique et du sulfate de glycocolle.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},358$ de matière m'ont donné 0,203 d'eau et 0,696 carbonique.

II. $0^{gr},400$ de matière m'ont donné 0,202 de sulfate de baryte, soit 0,069 d'acide sulfurique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I	II.		Théorie.	
Carbone.....	53,01	»	C^{20}...	120	52,64
Hydrogène...	6,22	»	H^{14}...	14	6,14
Azote.......	»	»	Az...	14	6,14
Oxygène....	»	»	O^5...	40	17,54
Ac. sulfurique.	»	17,28	SO^3..	40	17,54
				228	100,00

L'*azotate* forme de beaux prismes.

Acide oxycuminique.

Si l'on dissout l'acide cuminamique dans un excès d'acide azotique, de concentration moyenne, puis qu'on fasse passer à travers la liqueur un courant de bioxyde d'azote, de l'azote se dégage graduellement, et l'on obtient, après un contact prolongé pendant longtemps, un acide exempt d'azote, cristallisable en petits prismes colorés en jaune brunâtre qui présente à l'égard de l'acide cuminique la même relation de composition que l'acide oxybenzoïque à l'égard de l'acide benzoïque, l'acide glycollique relativement à l'acide acétique, etc.

Le nouvel acide, que je désignerai sous le nom d'acide *oxycuminique*, est peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante le dissout en plus forte proportion ; l'alcool le dissout mieux encore. Il s'unit aux bases et forme avec plusieurs d'entre elles des combinaisons bien cristallisées.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

$0^{gr},356$ de matière m'ont donné 0,218 d'eau et 0,864 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

				Théorie.
Carbone.....	66,18	C^{20}...	120	66,66
Hydrogène...	6,81	H^{12}...	12	6,66
Oxygène......	27,01	O^{6}...	48	26,68
	100,00		180	100,00

La combustion du sel d'argent m'a donné :

$0^{gr},401$ de sel d'argent ont laissé pour résidu 0,150 d'argent métallique, soit 37,41 pour 100; la théorie donne le nombre 37,63.

En effet, la formule

$$C^{20} H^{11} O^{5}, Ag O$$

donne :

C^{20}.....	120	41,81
H^{11}....	11	3,13
Ag.....	108	37,63
O^{6}.....	48	17,43
	287	100,00

Cuminamate éthylique.

L'éther nitrocuminique en dissolution alcoolique est promptement réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque. Par l'évaporation de la liqueur il se forme un abondant dépôt de soufre qu'on sépare au moyen du filtre. La liqueur claire qui s'en écoule étant concentrée laisse déposer une matière huileuse de couleur foncée.

Purifié par des dissolutions dans l'alcool et des précipitations par l'eau, le cuminamate éthylique se présente sous la forme d'une huile pesante.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},372$ de matière m'ont donné 0,280 d'eau et 0,946 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

				Théorie.
Carbone.....	69,36	C^{24}...	144	69,56
Hydrogène...	8,34	H^{17}...	17	8,21
Azote.......	»	Az....	14	6,76
Oxygène....	»	O^{4}....	32	15,47
			207	100,00

et s'accordent avec la formule

$$C^{24} H^{17} Az O^{4} = C^{20} H^{10} (Az H^{2}) (C^{4} H^{5}) O^{4}.$$

Ce composé se dissout dans les acides chlorhydrique, bromhydrique, azotique, sulfurique, avec lesquels il forme des combinaisons très-solubles et cristallisables.

L'ammoniaque l'attaque à la longue en formant une amide qui probablement est l'homologue de la phénylurée.

ACIDE ANISAMIQUE.

Une dissolution aqueuse de nitranisate d'ammoniaque étant saturée d'acide sulfhydrique, est promptement réduite, surtout si l'on a soin d'élever un peu la température. On obtient de la sorte un dépôt de soufre dont le volume augmente lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition; celle-ci retient en dissolution de l'anisamate d'ammoniaque dont on peut isoler l'acide en la concentrant assez fortement et la traitant par un léger excès d'acide acétique. Ce dernier détermine la formation d'un abondant précipité de couleur brunâtre qu'on jette sur un filtre et qu'on lave à l'eau distillée. Les lavages étant terminés, on dessèche le précipité d'abord sur du papier buvard, puis à l'étuve; on le dissout enfin dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose en grande partie par le refroidissement; le reste se sépare par l'évaporisation spontanée. Les cristaux étant comprimés entre des doubles de papier joseph et soumis à de nouvelles cristallisations, se présentent sous la forme de beaux pris-

mes, durs, de couleur ambrée; jusqu'à présent il m'a été impossible d'obtenir un produit entièrement incolore.

L'acide anisamique ainsi préparé fond, à une température peu élevée, en un liquide limpide qui, par le refroidissement, se prend en une masse cristalline. Une température plus élevée le décompose partiellement.

L'eau le dissout en faible quantité. L'alcool et l'éther le dissolvent assez bien, surtout à chaud, et l'abandonnent en beaux cristaux.

Il se dissout avec la plus grande facilité dans les liqueurs alcalines et dans les acides avec lesquels il forme des combinaisons définies qui, pour la plupart, cristallisent très-bien.

Distillé sur un excès de baryte ou de potasse caustique, il se dédouble en formant de l'anisidine qui se dégage et de l'acide carbonique qui s'unit à la base alcaline : c'est ce qu'exprime l'équation suivante :

$$C^{16} H^9 Az O^6 + 2 Ba O = 2 (CO^2 Ba O) + C^{14} H^9 Az O^2.$$

Le produit de la distillation, traité par un excès d'acide chlorhydrique, donne un sel cristallisable qui se dissout facilement dans l'alcool. Une dissolution de bichlorure de platine ajoutée à ce chlorhydrate donne un précipité qui se redissout à la température de l'ébullition et se dépose en beaux cristaux par le refroidissement.

0^{gr},426 de ce chloroplatinate m'ont donné par la calcination 0,128 de platine, soit 30,05 pour 100.

Le calcul donne 29,87.

Dissous dans un excès d'acide azotique de concentration moyenne, il est décomposé par un courant de bioxyde d'azote; de l'azote se dégage, tandis qu'il se forme un acide cristallisable exempt d'azote. Cette réaction est entièrement semblable à celle que fournissent les acides benzamique et cuminamique.

L'acide anisamique offre donc un ensemble de propriétés

qui le placent à côté de l'acide benzamique et de ses homologues.

Soumis à l'analyse, l'acide anisamique m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},315$ de matière m'ont donné 0,156 d'eau et 0,667 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},400$ du même produit m'ont donné 28 centimètres cubes d'azote à la température de 14 degrés et sous la pression de $0^{m},760$, le gaz étant saturé d'humidité.

III. $0^{gr},400$ d'un second échantillon m'ont donné 0,199 d'eau et 0,839 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone......	57,74	»	57,19
Hydrogène....	5,49	»	5,52
Azote........	»	8,26	»
Oxygène......	»	»	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{16}H^{9}AzO^{6} = C^{16}H^{7}(AzH^{2})O^{6}.$$

En effet :

C^{16}......	96,0	57,48
H^{9}......	9,0	5,38
Az......	14,0	8,38
O^{6}......	48,0	28,76
	167,0	100,00

Chlorhydrate d'acide anisamique.

L'acide chlorhydrique forme avec l'acide anisamique une combinaison assez soluble même à froid, mais à peine soluble dans l'acide chlorhydrique : aussi, lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique dans une dissolution aqueuse de chlorhydrate anisamique, la combinaison se sépare-t-elle

presque complétement à l'état cristallin. Le chlorhydrate anisamique se dissout assez bien dans l'alcool bouillant, et s'en sépare par le refroidissement sous la forme d'aiguilles blanches et déliées.

L'éther ne le dissout qu'en très-faible proportion.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},360$ de matière m'ont donné 0,162 d'eau et 0,621 d'acide carbonique.

II. 0,380 du même produit m'ont donné 22 centimètres cubes d'azote à la température de 17 degrés et sous la pression de 0,754, le gaz étant saturé d'humidité.

III. $0^{gr},280$ d'un second échantillon m'ont donné 0,198 de chlorure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone...	46,98	»	»	C^{16}..	96,0	47,11
Hydrogène.	4,99	»	»	H^{10}..	10,0	4,91
Azote.....	»	6,67	»	Az..	14,0	6,88
Chlore....	»	»	17,14	Cl...	35,5	17,43
Oxygène...	»	»	»	O^{6}...	48,0	23,67
					203,5	100,00

Chloroplatinate d'acide anisamique.

Le bichlorure de platine forme avec le chlorhydrate anisamique un composé qui se sépare par une évaporation lente de sa dissolution alcoolique en beaux prismes de couleur brunâtre. Si l'évaporation est plus rapide, il se dépose sous la forme d'aiguilles jaune d'or très-minces, réunies en aigrettes.

L'alcool et l'eau le dissolvent assez bien sous l'influence de la chaleur.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},400$ de matière m'ont donné 0,100 d'eau et 0,383 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné 0,132 de platine métallique.

III. $0^{gr},360$ d'un second échantillon m'ont donné 0,085 d'eau et 0,338 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},414$ du même produit m'ont donné 0,108 de platine métallique.

V. $0^{gr},434$ du même produit m'ont donné 0,351 de chlorure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone......	25,81	»	25,54	»	»
Hydrogène...	2,77	»	2,62	»	»
Azote........	»	»	»	»	»
Chlore........	»	»	»	»	28,77
Platine......	»	26,4	»	26,08	»
Oxygène.....	»	»	»	»	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{16} H^9 Az O^6, H Cl, Pt Cl^2.$$

En effet, on a :

C^{16}......	96,0	25,77
H^{10}.....	10,0	2,68
Az......	14,0	3,76
Cl^3......	106,5	28,55
Pt......	98,0	26,31
O^6......	48,0	12,93
	372,5	100,00

Sulfate d'acide anisamique.

L'acide sulfurique forme avec l'acide anisamique un composé qui se dissout très-bien dans l'alcool bouillant et s'en sépare par le refroidissement sous la forme de belles aiguilles soyeuses. Ce composé se dissout facilement dans l'eau : sa saveur est sucrée.

Soumis à l'analyse, il m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},451$ de matière m'ont donné 0,191 d'eau et 0,738 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},440$ du même produit m'ont donné 0,241 de sulfate de baryte.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.	44,62	»	C^{12}. . .	96	44,44
Hydrogène. . .	4,71	»	H^{10}. . .	10	4,63
Azote.	»	»	Az. . .	14	6,48
Oxygène	»	»	O^{7}. . .	56	25,95
Acide sulfuriq.	»	18,8	SO^{3}. .	40	18,50
				216	100,00

Azotate d'acide anisamique.

L'acide azotique forme avec l'acide anisamique une combinaison que l'eau pure et l'alcool dissolvent en abondance à la température de leur ébullition. La solubilité de ce produit diminue notablement si l'on ajoute au dissolvant de l'acide azotique. Lors donc qu'on dissout l'acide anisamique dans un excès d'acide azotique à chaud et qu'on abandonne la dissolution à un refroidissement lent, l'azotate anisamique cristallise sous la forme de beaux prismes réunis en faisceaux qui quelquefois acquièrent un volume assez considérable.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},208$ de matière m'ont donné 0,113 d'eau et 0,435 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},431$ de matière m'ont donné 43 centimètres cubes d'azote à la température de 10 degrés et sous la pression de $0^{m},765$, le gaz étant saturé d'humidité.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux

nombres suivants :

	I.	II.			Théorie.
Carbone. . . .	41,47	»	C^{16}. . .	96	41,74
Hydrogène. .	4,31	»	H^{10}. . .	10	4,35
Azote.	»	12,04	Az^{2}. . .	18	12,17
Oxygène. . . .	»	»	O^{12}. . .	96	41,74
				230	100,00

Anisamate éthylique.

L'éther nitranisique en dissolution alcoolique est promptement réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque, à la manière de l'acide nitranisique lui-même, en se transformant en anisamate éthylique. La dissolution concentrée par une douce chaleur laisse déposer un abondant précipité de soufre qu'on sépare par la filtration. La liqueur étant évaporée donne une huile épaisse qui se concrète au bout de quelque temps en cristallisant. Ce passage à l'état solide ne s'opère quelquefois qu'au bout de plusieurs jours.

L'anisamate éthylique, de même que l'acide anisamique, s'unit aux acides et forme des combinaisons nettement cristallisées, qu'on purifie facilement en les redissolvant dans l'alcool et abandonnant les liqueurs à l'évaporation spontanée.

Purifié par de nouvelles cristallisations, l'anisamate éthylique se présente sous la forme de beaux prismes incolores.

L'alcool le dissout facilement, surtout à l'aide de la chaleur.

L'éther le dissout moins bien, la dissolution laisse par l'évaporation une matière sirupeuse qui, dans l'espace de quelques heures, se prend en une masse d'aiguilles entre-croisées.

La potasse, la soude et l'ammoniaque ne le dissolvent pas et ne contractent aucune combinaison avec lui.

Les acides chlorhydrique, bromhydrique, azotique, sulfurique, forment avec l'anisamate éthylique des composés

bien définis et nettement cristallisés; l'azotate s'altère rapidement et devient noir.

L'éther anisamique se dissout avec facilité dans une solution bouillante d'acide oxalique; par le refroidissement de la liqueur, il se sépare de petits mamelons qui sont formés d'une foule de petites aiguilles réunies autour d'un centre commun.

L'acide tartrique forme également avec ce produit une combinaison bien cristallisée.

La dissolution de ces différents sels est décomposée par l'ammoniaque ou la potasse qui en précipitent l'anisamate éthylique.

Soumis à l'analyse, l'anisamate éthylique m'a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},384$ de matière m'ont donné 0,235 d'eau et 0,864 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},335$ du même produit m'ont donné 0,201 d'eau et 0,754 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},585$ du même échantillon m'ont donné 35 centimètres cubes d'azote à la température de 13°,5 et sous la pression de $0^{m},760$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone.....	61,35	61,41	»
Hydrogène...	6,79	6,67	»
Azote.......	»	»	7,05
Oxygène.....	»	»	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{20}H^{13}AzO^{6} = C^{16}H^{6}(AzH^{2})(C^{4}H^{5})O^{6},$$

ce produit dérivant de l'acide anisique normal par le remplacement de deux équivalents d'hydrogène par les composés AzH^{2} et $C^{4}H^{5}$.

En effet, on a :

C^{20}.....	120	61,53
H^{13}....	13	6,67
Az.....	14	7,18
O^{6}.....	48	24,62
	195	100,00

Chlorhydrate d'éther anisamique.

L'anisamate éthylique se combine immédiatement à l'acide chlorhydrique. Le composé, peu soluble dans l'eau froide, se dissout facilement dans l'eau chaude et mieux encore dans l'alcool. La dissolution alcoolique étant abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer de beaux cristaux de couleur légèrement ambrée. De nouvelles cristallisations donnent un produit complétement incolore.

L'éther le dissout assez bien.

Il fond à une faible chaleur et se décompose à une température plus élevée.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},400$ de matière m'ont donné 0,215 d'eau et 0,755 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},300$ du même produit m'ont donné 0,183 de chlorure d'argent.

III. $0^{gr},312$ d'un second échantillon m'ont donné 0,169 d'eau et 0,591 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II	III.
Carbone......	51,43	»	51,65
Hydrogène....	5,97	»	6,01
Azote........	»	»	»
Chlore........	»	15,07	»
Oxygène......	»	»	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{20} H^{13} Az O^{6}, H Cl.$$

En effet, on a :

C^{20}.....	120,0	51,83
H^{14}....	14,0	6,05
Az.....	14,0	6,05
Cl.....	35,5	15,33
O^{6}.....	48,0	20,74
	231,5	100,00

Chloroplatinate d'éther anisamique.

Si l'on mêle des dissolutions concentrées de bichlorure de platine et de chlorhydrate d'ammoniaque, il se forme un précipité que l'alcool redissout facilement à l'aide d'une douce chaleur. La dissolution alcoolique étant abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer le chloroplatinate sous la forme de prismes transparents, de couleur rouge-brunâtre, qui peuvent acquérir un assez grand volume. Abandonnés à l'air sec, ces cristaux ne tardent pas à s'opalir.

L'éther n'en dissout pas trace.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},428$ de matière m'ont donné 0,138 d'eau et 0,474 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},400$ du même produit m'ont donné 0,0975 de platine métallique.

III. $0^{gr},350$ du même produit m'ont donné 0,085 de platine métallique.

IV. $0^{gr},462$ d'un second échantillon m'ont donné 0,114 de platine métallique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.	30,19	»	»	»
Hydrogène. ..	3,62	»	»	»
Azote.	»	»	»	»
Platine.	»	24,37	24,28	24,66
Chlore.	»	»	»	»
Oxygène.	»	»	»	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{20} H^{13} Az O^{6}, H Cl, Pt Cl^{2}.$$

En effet, on a :

C^{20}.	120,0	29,96
H^{14}.	14,0	3,49
Az.	14,0	3,49
Pt.	98,0	24,46
Cl^{3}.	106,5	26,59
O^{6}.	48,0	12,01
	400,5	100,00

Anisamate méthylique.

Le nitranisate méthylique en dissolution alcoolique étant traité par le sulfhydrate d'ammoniaque se comporte entièrement de la même manière que la combinaison éthylique correspondante. On obtient un produit exactement semblable, présentant le même aspect, cristallisant sous les mêmes formes et dont les fonctions chimiques sont identiques.

Incapable de s'unir aux bases, l'anisamate méthylique se dissout avec la plus grande facilité dans les acides avec lesquels il forme des combinaisons définies et cristallisables; c'est ce que prouvent, du reste, les analyses que je donnerai plus bas du chlorhydrate et du chloroplatinate.

L'alcool et l'éther le dissolvent facilement et l'abandonnent par l'évaporation spontanée, sous la forme de beaux prismes entre-croisés, faiblement colorés en jaune.

Soumis à l'analyse, l'anisamate méthylique m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},308$ de matière m'ont donné 0,171 d'eau et 0,672 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},432$ du même produit m'ont donné 33 centimètres cubes d'azote à la température de 10 degrés et sous la pression de $0^{m},7395$, le gaz étant saturé d'humidité.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone....	59,41	»	C^{18}...	108	59,67
Hydrogène..	6,16	»	H^{11}...	11	6,07
Azote......	»	7,58	Az...	14	7,73
Oxygène....	»	»	O^{6}...	48	26,53
				000	100,00

Chlorhydrate et chloroplatinate d'anisamate méthylique.

L'anisamate méthylique se dissout avec facilité dans l'acide chlorhydrique bouillant. L'évaporation abandonne la combinaison sous la forme de petits prismes très-brillants et doués de beaucoup d'éclat. Ce composé, peu soluble dans l'eau froide, se dissout très-bien dans l'eau bouillante et mieux encore dans l'alcool.

Si l'on mêle à sa dissolution une solution concentrée de bichlorure de platine, il se forme un précipité qui se dissout facilement dans l'alcool, surtout par l'échauffement. La dissolution étant abandonnée à l'évaporation spontanée laisse déposer de beaux prismes transparents, de couleur rougeâtre. Abandonnés à l'air sec, ces cristaux s'opalisent rapidement.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},376$ de matière m'ont donné 0,107 d'eau et 0,388 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},400$ de matière m'ont donné 0,102 de platine métallique.

III. $0^{gr},352$ du même produit m'ont donné 0,089 de platine métallique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone...	28,14	»	»	C^{18} .	108,0	27,94
Hydrogène.	3,16	»	»	H^{12}..	12,0	3,10
Azote....	»	»	»	Az..	14,0	3,62
Platine....	»	25,50	25,28	Pt..	98,0	25,35
Chlore....	»	»	»	Cl^{3}..	106,5	27,55
Oxygène...	»	»	»	O^{6}..	48,0	12,44
					386,5	100,00

et conduisent à la formule

$$C^{18} H^{11} Az O^{6}, H Cl, Pt Cl^{2}.$$

Qu'il me soit permis, en terminant ce travail, de faire ressortir les analogies que présentent les composés précédents avec ce groupe de corps intéressants dont le glycocolle occupe la tête.

De même que cette dernière substance, les acides amidés, dont je viens d'esquisser l'histoire, jouent tout à la fois le rôle d'acides et celui d'alcaloïdes, s'unissant également bien avec les acides et avec les bases et formant, par cette union, des combinaisons nettement définies.

Ces acides amidés, à la manière du glycocolle, étant traités par l'acide nitreux, perdent graduellement leur azote et finissent par se transformer en acides ternaires qui ne diffèrent de l'acide normal, qui leur a donné naissance, qu'en ce qu'ils renferment 2 équivalents d'oxygène de plus.

C'est ainsi que l'acide benzamique se transforme dans ces circonstances en acide oxybenzoïque, comme l'exprime

l'équation

$$\underbrace{C^{14}\,H^{7}\,Az\,O^{4}}_{\text{Ac. benzamique.}} + Az\,O^{3} = \underbrace{C^{14}\,H^{6}\,O^{6}}_{\text{Ac. oxybenzoïq.}} + HO + 2\,Az.$$

Or l'acide oxybenzoïque ne diffère, comme on voit, de l'acide benzoïque

$$C^{14}\,H^{6}\,O^{4},$$

que par deux molécules d'oxygène.

Cette réaction est entièrement comparable à celle en vertu de laquelle le glycocolle se change en acide glycollique et l'alanine en acide lactique, ainsi que l'expriment les équations

$$\underbrace{C^{4}\,H^{5}\,Az\,O^{4}}_{\text{Glycocolle.}} + Az\,O^{3} = \underbrace{C^{4}\,H^{4}\,O^{6}}_{\text{Ac. glycollique.}} + HO + 2\,Az,$$

$$\underbrace{C^{6}\,H^{7}\,Az\,O^{4}}_{\text{Alanine.}} + Az\,O^{3} = \underbrace{C^{6}\,H^{6}\,O^{6}}_{\text{Ac. lactique.}} + HO + 2\,Az.$$

Distillés sur des alcalis caustiques à une température d'environ 300 degrés, les acides amidés précédents se dédoublent en acide carbonique et en ammoniaques composées, de même que l'acide normal qui les a fournis se dédoublait sous la même influence en acide carbonique et en carbures d'hydrogène correspondants.

Ainsi l'on a

$$\underbrace{C^{14}\,H^{6}\,O^{4}}_{\text{Ac. benzoïque.}} + 2\,Ba\,O = 2\,(CO^{2},\,Ba\,O) + \underbrace{C^{12}\,H^{6}}_{\text{Hydrure de phényle ou benzine.}},$$

$$\underbrace{C^{14}\,H^{7}\,Az\,O^{4}}_{\text{Acide benzamique.}} + 2\,Ba\,O = 2\,(CO^{2},\,Ba\,O) + \underbrace{C^{12}\,H^{5},\,Az\,H^{2}}_{\text{Amidure de phényle ou phényliaque.}}.$$

Cette réaction est entièrement comparable à celle que présentent l'alanine et la leucine d'après les observations

récentes de MM. Schwanert et Limpricht. En effet, on a

$$\underbrace{C^6H^7AzO^4}_{\text{Alanine.}} + 2BaO = 2(CO^2, BaO) + \underbrace{C^4H^5, AzH^2}_{\text{Amidure d'éthyle ou éthyliaque.}},$$

$$\underbrace{C^{14}H^{13}AzO^4}_{\text{Leucine.}} + 2BaO = 2(CO^2, BaO) + \underbrace{C^{10}H^{11}, AzH^2}_{\text{Amidure d'amyle ou amyliaque.}}.$$

Je me suis assuré que le glycocolle sec, distillé sur de la baryte anhydre, donne de la méthyliaque à la manière des composés précédents, mais cet alcali se trouve toujours mélangé d'ammoniaque. Si l'on remplace l'oxyde de barium par de l'hydrate de potasse, on n'obtient plus que cette dernière substance ; le résidu renferme alors, outre le carbonate de potasse, une forte proportion d'oxalate, il se dégage en même temps beaucoup d'hydrogène.

La formation de ces produits peut facilement s'expliquer au moyen des équations suivantes :

$$C^4H^5AzO^4 + 2BaO = 2(Co^2B\ O) + C^2H^5Az,$$
$$2(C^2H^5Az) + 2KO + 6HO = C^4K^2O^8 + 2AzH^3 + 10H.$$

La phényliaque (aniline) et l'éthyliaque ne diffèrent en effet de la benzine et du carbure C^4H^6 que par la substitution du groupement AzH^2 à une molécule d'hydrogène.

En effet, on a

$$C^{12}H^6 - H + AzH^2 = C^{12}H^5(AzH^2),$$
$$C^4\ H^6 - H + AzH^2 = C^4\ H^5(AzH^2).$$

Mais ce qui va nous permettre d'établir, de la façon la plus nette et la plus incontestable, l'analogie de l'acide benzamique et de ses homologues avec le glycocolle, c'est que ce dernier, ainsi que je l'avais fait pressentir dans une Note présentée il y a plus de quinze mois à l'Académie des Sciences, n'est autre que l'acide acétamique. Cette identité vient d'être mise en effet hors de doute par mes expériences propres et par un travail fort intéressant que viennent de

publier MM. Perkin et Duppa sur les dérivés bromés de l'acide acétique.

Les acides monochloracétique et monobromacétique ne se dédoublent pas, sous l'influence de la chaleur et des bases, de la même manière que l'acide acétique normal. En effet, ce dernier se transformant dans ces circonstances en acide carbonique et gaz des marais, on était en droit de supposer que les acides monochloracétique et monobromacétique qui en dérivent par la substitution d'une molécule de chlore ou de brome a une molécule d'hydrogène fourniraient du chlorure ou du bromure de méthyle. Mais ici, comme dans un grand nombre de circonstances, l'analogie se trouve complétement en défaut, l'eau de la base alcaline étant décomposée, il y a formation d'un chlorure ou d'un bromure métallique et d'acide glycollique; il en est de même du monobromacétate d'argent. En effet, on a

$$\underbrace{C^4 H^3 Cl O^4}_{\text{Acide monochloracétique.}} + (KO, HO) = K Cl + \underbrace{C^4 H^4 O^6}_{\text{Acide glycollique.}},$$

$$\underbrace{C^4 H^2 Ag Br O^4}_{\text{Monobromacétate d'argent.}} + 2 HO = Ag Br + \underbrace{C^4 H^4 O^6}_{\text{Acide glycollique.}}.$$

L'acide nitracétique étant inconnu, je profitai de cette réaction inattendue, découverte par M. R. Hoffmann, pour substituer aux bases fixes l'ammoniaque, car le chlore, se trouvant alors remplacé par le groupement $Az H^2$, devait former le glycocolle ou quelque isomère.

C'est ce que l'expérience est venue pleinement confirmer. Chauffe-t-on en effet de l'acide monochloracétique avec une dissolution d'ammoniaque dans l'alcool affaibli, du chlorhydrate d'ammoniaque se sépare ainsi qu'une substance moins soluble, cristallisable en beaux prismes et susceptibles de s'unir à l'oxyde d'argent ainsi qu'aux acides chlorhydrique et azotique avec lesquels elle forme des produits qui cristallisent avec la plus grande facilité. Afin d'é-

tablir cette identité d'une manière plus complète, j'ai soumis à l'analyse un échantillon bien cristallisé.

$0^{gr},314$ de matière m'ont donné 0,191 d'eau et 0,365 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

			Théorie.	
Carbone......	31,69	C^4....	24	32,00
Hydrogène....	6,75	H^5....	5	6,67
Azote........	»	Az. ..	14	18,67
Oxygène.	»	O^4....	32	42,66
			75	100,00

Ces expériences démontrent donc, de la manière la plus nette, que le glycocolle n'est autre que l'acide acétamique, et rend compte, par suite, des analogies si manifestes que présente cette substance avec les acides amidés du groupe benzoïque.

On sait que le glycocolle, en échangeant 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent de benzoïle ou de salicyle, donne naissance aux acides benzurique (hippurique) et salicylurique. Je me suis assuré qu'en faisant agir sur le glycocolle argentique les chlorures de cumyle et d'anisyle on donnait naissance à des composés de même nature avec élimination de chlorure d'argent.

Le produit qui résulte de l'action du chlorure de cumyle sur le glycocolle argentique est soluble dans l'alcool, surtout à chaud. Par le refroidissement ou mieux par une évaporation lente, il se sépare sous la forme de prismes colorés en jaune brunâtre, qu'on purifie par une compression entre des doubles de papier buvard et de nouvelles cristallisations.

L'acide ainsi purifié, que je désignerai sous le nom d'acide *cuminurique*, présente la ressemblance la plus parfaite avec ses homologues les acides hippurique et tolurique. L'analyse de l'acide libre, son mode de décomposition par les

acides et la combustion du sel d'argent mettent cette analogie complétement hors de doute. En effet :

$0^{gr},284$ de ce produit m'ont donné par la combustion avec l'oxyde de cuivre 0,170 d'eau et 0,676 d'acide carbonique.

Résultat qui, traduit en centièmes, donne :

Carbone.....	64,91	C^{24}...	144	65,15
Hydrogène..	6,65	H^{15}...	15	6,78
Azote.......	»	Az...	14	6,33
Oxygène.....	»	O^6...	48	21,74
			221	100,00

$0^{gr},417$ de cuminurate d'argent m'ont donné 0,136 d'argent métallique, soit 32,61 pour 100.

Le calcul donne 32,92.

Enfin, bouilli avec de l'acide chlorhydrique, l'acide cuminurique se décompose en régénérant de l'acide cuminique avec formation de chlorhydrate de glycocolle, ainsi que l'exprime l'équation

$$C^{24}H^{15}AzO^6 + ClH + 2HO = C^{20}H^{12}O^6 + ClH,\ C^4H^5AzO^4.$$

Le chlorure d'anisyle se comporte, à l'égard du glycocolle argentique, de la même façon que les chlorures de benzoïle et de cumyle : il y a pareillement formation de chlorure d'argent et d'un acide analogue à l'acide hyppurique que je désignerai pour cette raison sous le nom d'acide *anisurique*. Ce composé, qu'on isole au moyen de l'alcool et qu'on purifie par plusieurs cristallisations, se présente sous la forme d'aiguilles prismatiques incolores, décomposables par la chaleur, et se dédoublant sous l'influence des acides en glycocolle et acide anisique.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},354$ de matière m'ont donné 0,173 d'eau et 0,747 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},409$ de matière m'ont donné 24 centimètres cubes d'azote à la température de 103 degrés et sous la pression de $0^m,745$, le gaz étant saturé d'humidité.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.	57,59	»	C^{20}. . .	120	57,41
Hydrogène. . .	5,41	»	H^{11}. . .	11	5,26
Azote.	»	6,87	Az. . .	14	6,70
Oxygène.	»	»	O^8. . .	64	30,63
				209	100,00

$0^{gr},500$ de sel d'argent ont laissé par la calcination 0,170 d'argent métallique, soit 34 pour 100.

Le calcul donne 34,17.

En effet, on a :

C^{20}.	120	37,98
H^{10}.	10	3,16
Az.	14	4,43
Ag.	108	34,17
O^8.	64	20,26
	316	100,00

Les acides amidés qui font l'objet de ce Mémoire ont un mode de génération bien différent de celui des amides ordinaires qui résultent de l'action de l'ammoniaque sur les acides correspondants. Dans ces dernières, deux molécules d'oxygène sont éliminées sous forme d'eau, puis remplacées par le résidu AzH; dans les acides amidés que nous considérons ici l'oxygène reste intact, c'est une molécule d'hydrogène qui se trouve remplacée par les résidus AzH^2.

C'est ainsi que la salicylamide et l'acide benzamique, corps isomères, ont une génération qui peut s'exprimer au moyen des équations suivantes :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^6}_{\text{Acide salicylique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^{14}H^6O^4(AzH)}_{\text{Salicylamide.}} + 2\,HO,$$

$$\underbrace{C^{14}H^5(AzO^4)O^4}_{\text{Acide nitrobenzoïque.}} + 6\,H = \underbrace{C^{14}H^5(AzH^2)O^4}_{\text{Acide benzamique.}} + 4\,HO.$$

Ces deux corps ayant, comme on voit, une constitution essentiellement différente doivent nécessairement, ainsi

que l'expérience nous l'apprend, présenter des différences considérables dans l'ensemble de leurs propriétés.

Quant au double rôle que jouent les acides amidés à l'égard des acides et des bases, il est facile de s'en rendre compte si l'on considère que la substitution de AzH^2 à l'hydrogène s'étant effectuée sur une portion de cet élément à laquelle peuvent se substituer des métalloïdes (chlore, brome, etc.), et non sur la portion susceptible d'être remplacée par des métaux, les propriétés fondamentales de l'acide doivent se trouver conservées en même temps que l'introduction du composé AzH^2 tend nécessairement à lui imprimer des caractères basiques. Dès lors, si l'on distille avec un excès de base un de ces acides amidés, on doit obtenir, au lieu d'un corps neutre comme celui qui dérive de l'acide normal, un composé basique, celui-ci renfermant AzH^2 à la place d'un équivalent d'hydrogène, ce que l'expérience confirme pleinement. Tel est le résultat que nous offrent les acides benzoïque et benzamique.

Quant aux éthers formés par ces acides et qui en dérivent par la substitution de C^4H^5 ou de C^2H^3 à l'hydrogène jouant le rôle de métal dans l'acide normal, ils ont dû perdre les propriétés de l'acide, ainsi qu'on l'observe dans tous les éthers composés, tandis que les propriétés basiques ont dû s'exalter, et c'est ce que l'expérience vient encore confirmer.

SUR LE SILICIURE DE MANGANÈSE (1);

PAR M. F. WOHLER.

TRADUIT DE L'ALLEMAND PAR M. GRANDEAU.

On sait que M. Brunner (2) a fait l'observation intéressante que le manganèse obtenu en réduisant le fluorure ou

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, B. 106.

(2) *Poggendorff's Annalen*. tome CI, page 264. Un Mémoire plus complet a été publié plus tard dans le *Dingler's Polytech. Journal*, octobre 1857.

le chlorure de manganèse par le sodium, possède des propriétés tout autres que le métal provenant de la réduction de l'oxyde par le charbon. Il est très-dur, susceptible de prendre un poli aussi beau que l'acier, et ne se ternit pas à l'air. On sait, au contraire, que ce métal réduit par la méthode ordinaire se délite très-rapidement au contact de l'air, en passant à l'état d'oxyde pulvérulent, et décompose déjà l'eau à la température ordinaire. Une différence assez frappante aussi est l'infériorité du point de fusion du métal réduit par le sodium; il fond à une température qui ne semble pas supérieure à la chaleur nécessaire à la fusion de la fonte.

Je dois à l'obligeance de M. le professeur Brunner un très-beau régule et quelques fragments de ce manganèse : ce sont ces derniers qui m'ont servi à faire quelques essais. En se dissolvant dans l'acide chlorhydrique, ils ont laissé une substance blanche légère, que j'ai reconnue facilement être du protoxyde de silicium, m'étant occupé tout récemment de recherches sur ce corps. Cette matière possédait les propriétés caractéristiques du protoxyde; elle s'est dissoute dans la potasse caustique, et dans l'acide fluorhydrique avec une vive effervescence, due au dégagement d'hydrogène; chauffée dans l'air, elle s'est enflammée et transformée en acide silicique (1). Il était vraisemblable, d'après cela, que les différences observées dans les propriétés du manganèse ainsi préparé devaient dépendre de la présence du silicium provenant de l'action directe du

---

(1) Dans la préparation du silicium, décrite page 266, tome XCVII des *Annalen der Chemie und Pharmacie*, on observe le fait suivant resté jusqu'ici sans explication. Lorsque pour purifier complétement le silicium préalablement séparé de tout l'aluminium par l'acide chlorhydrique, on l'arrose d'acide fluorhydrique, on observe de nouveau momentanément un vif dégagement d'hydrogène. Ce phénomène tient à la présence de protoxyde de silicium formé aux dépens d'une partie du silicium, combiné chimiquement à l'aluminium.

composé fluoré employé sur la substance du vase dans lequel s'était opérée la fusion.

M. le professeur Brunner a reconnu l'exactitude de mes observations. Par cela même, la découverte me parut augmenter d'intérêt, et je tentai alors immédiatement différents essais pour obtenir du manganèse plus riche en silicium, et, autant que possible, une combinaison définie de ces deux corps.

Ces essais ont été effectués dans un fourneau à vent muni d'un bon tirage, dans des creusets de Hesse, et environ à la température de fusion de la fonte.

On a pris d'abord un mélange, à peu près à parties égales, de fluorure de manganèse, de silicate de soude, de cryolithe et de sodium; on a tassé le tout fortement dans un creuset préalablement desséché, et on l'a recouvert d'une couche d'un mélange de chlorure de potassium et de sodium. Après la réduction, qui s'est opérée avec beaucoup de bruit, on a augmenté le feu. On a obtenu un seul régule bien rassemblé, très-dur, fragile, et dont la cassure présentait des indices de texture lamellaire cristalline, mais qui ne contenait pas de silicium libre visiblement isolé, comme on l'observe toujours quand on emploie l'aluminium.

Ce manganèse a été attaqué bien moins vivement par l'acide chlorhydrique que celui de Brunner, parce que chaque fragment se recouvrait bientôt d'une couche grisâtre de protoxyde de silicium qui s'opposait, le plus souvent, à la dissolution complète, ou qu'il fallait enlever par la lessive de potasse. Ainsi obtenu, le protoxyde de silicium est beaucoup plus dense que celui qu'on prépare à l'aide de manganèse plus pauvre en silicium ou par la décomposition du chlorure de silicium. L'examen au microscope a prouvé cependant qu'il n'est pas cristallin.

Comme il était vraisemblable que l'hydrogène qui se dégage pendant la dissolution du manganèse, quoique non

spontanément inflammable à l'air, renfermait de l'hydrogène silicié, on a fait arriver le gaz, après l'avoir desséché dans un tube à chlorure de calcium, à travers un tube de verre étroit et porté au rouge en un point. Après dix minutes, déjà il s'était formé un bel anneau brun miroitant de silicium amorphe, ce qui montre que dans la dissolution du siliciure de manganèse dans l'acide chlorhydrique, il se produit, comme avec l'aluminium qui contient du silicium, une petite quantité d'hydrogène silicié.

L'acide fluorhydrique dissout complétement ce siliciure de manganèse, avec un vif dégagement d'hydrogène infect.

D'après une analyse que M. Küpke a faite sur $1^{gr},076$ et dans laquelle le silicium a été obtenu et pesé à l'état de silice, ce métal contenait 11,7 pour 100 de silicium.

Un autre essai a été fait avec un mélange de chlorure double de manganèse et de sodium fondu, de spath fluor, de silicate de soude et de sodium, on a obtenu également un régule bien rassemblé, très-cassant et présentant quelques petites ampoules tapissées de cristaux prismatiques couleur d'acier. Ce siliciure de manganèse contenait, d'après l'analyse de M. Küpke, 13 pour 100 de silicium, ce qui correspond à peu près à la formule Mn^5Si, qui exigerait 13,37 pour 100 de silicium.

Un troisième essai a été fait avec un mélange de chlorure de manganèse fondu, de spath fluor, de fluosilicate de potasse et de sodium. Le régule obtenu était presque blanc d'argent, très-fragile; sa cassure était conchoïdale et très-brillante. Les deux dernières propriétés dépendent peut-être de ce qu'on n'a pas laissé refroidir lentement le métal. Ce siliciure contenait 6,48 pour 100 seulement de silicium.

Deux essais effectués sur une plus grande échelle avec du chlorure double de sodium et de manganèse, du fluosilicate de potasse et du sodium, *sans* spath fluor, à une température soutenue et plus élevée que précédemment, n'ont pas donné traces du métal, bien que l'on puisse conclure,

d'après le bruit violent produit au commencement de l'opération, que la réduction a eu lieu. Il semblerait, d'après cela, que le manganèse réduit au début, réagit, à son tour, à cette température plus élevée, sur le chlorure de sodium, dont il réduit le métal, tandis qu'il ne pouvait pas décomposer le fluorure de sodium produit lorsqu'on employait du fluorure de manganèse.

Dans un dernier essai, on a opéré sur un mélange de chlorure de manganèse, de sodium, de sable fin et de cryolithe, les deux derniers étant dans le rapport de 22 : 26 (4 : 1 en équivalents). Le régule présentait des indices de texture cristalline et possédait un reflet jaunâtre. Il contenait 11,37 pour 100 de silicium.

Dans le manganèse que M. Brunner a préparé par son procédé, sans addition de composé silicié, la teneur en silicium varie, d'après douze essais différents, entre 0,6 et 6,4 pour 100, d'après la communication que m'a faite l'auteur. M. Brunner a essayé aussi d'augmenter la proportion de silicium en ajoutant du fluosilicate de potasse ou de la silice; il a ainsi obtenu un métal qui renfermait presque 10 pour 100 de silicium (1). D'autre part, il essaya de résoudre spécialement la question de savoir si le silicium est la cause des différences qu'on observe dans les propriétés du manganèse préparé par sa méthode, ou bien si le métalloïde n'est qu'un élément accidentel et sans influence sur les propriétés du métal. La solution de la question resta naturellement très-difficile, parce qu'il fallait faire des essais dans des creusets d'argile ordinaire. Cependant M. Brunner parvint à diminuer la teneur en silicium jusqu'à amener le métal à ne plus contenir que 0,1 pour 100 environ de silicium, en faisant fondre le siliciure de manganèse réduit en poudre grossière avec du chlorure de sodium mélangé avec 1 pour 100 de chlorate de potasse, et en maintenant le tout en

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CIII, page 139.

fusion au rouge blanc pendant seulement à peu près dix minutes. Il fait observer que « il faut provisoirement se contenter de ces résultats jusqu'à ce que l'on ait des creusets qui » ne renferment plus de silicium. D'ailleurs je n'ai pas remarqué que les propriétés du manganèse aient changé » notablement (au moins dans les limites que j'ai observées) sous l'influence de ce mélange. La couleur, la fusibilité, la dureté et l'éclat sont restés sensiblement les » mêmes dans ces différents essais. »

Ou bien alors le métal provenant de l'oxyde réduit par le charbon n'est pas pur et doit son peu de fusibilité et son oxydabilité à des substances étrangères, ou bien il est réellement le métal pur, et une quantité aussi extraordinairement faible de silicium suffit à altérer notablement les propriétés d'un métal. Cela serait assez singulier. Cependant je suis disposé à admettre cette dernière manière de voir, d'autant que le fer présente quelque chose de tout à fait identique sous ses divers états de fer doux, d'acier et de fonte (1).

Rectification à l'extrait du Mémoire de M. PLATEAU, tome LIII, page 26, *Sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur.*

La rectification suivante nous a été demandée par l'auteur :

Après avoir indiqué, page 37, ligne 8, l'expérience qui consiste à former dans un anneau une lentille biconvexe, puis à la percer en son milieu, de manière que le liquide se façonne en surface annulaire, et avoir dit que la figure ainsi obtenue ne persiste que quelques secondes, l'extrait ajoute :

« Ce qui montre qu'elle (cette figure) est à sa limite de stabilité. »

Il faut remplacer cette phrase par la suivante :

« Ce qui montre qu'elle est instable. » (R.)

(1) M. Wohler a observé que le résidu de la dissolution de la fonte ordi-

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur les combinaisons de l'anthranilique avec les acides; par M. Kubel (1).

Si l'acide anthranilique et la leucine sont véritablement des composés semblables par leur constitution, comme les recherches de M. Schwanert tendent à le prouver, on doit retrouver dans l'acide anthranilique la propriété que possède la leucine de se combiner avec les acides. Il en est ainsi.

L'acide anthranilique, dissous dans l'acide chlorhydrique chaud, se combine avec lui et forme un composé cristallisé en aiguilles et qui se dépose par le refroidissement. Il renferme $C^{14}H^7AzO^4$, HCl. Dissous dans l'eau et décomposé exactement dans le nitrate d'argent, ce chlorhydrate donne du chlorure d'argent et un nitrate, $C^{14}H^7AzO^4$, $AzHO^6$, qui forme de gros cristaux prismatiques. On peut préparer de même par double décomposition avec le chlorhydrate d'acide anthranilique et le sulfate ou l'oxalate d'argent, les combinaisons cristallisables $2C^{14}H^7AzO^4, S^2H^2O^8$ et $2C^{14}H^7AzO^4, C^4H^2O^8$.

Sur l'action de l'acide nitrique sur la glycérine; par M. H. Debus (2).

D'après les beaux travaux de MM. Chevreul, Berthelot et Luca, la glycérine peut être envisagée comme un corps

naire dans l'acide chlorhydrique renferme du protoxyde de silicium et non pas de la silice, ce dont on peut s'assurer facilement en traitant le résidu par une dissolution de soude caustique ou par l'ammoniaque qui donnent lieu à un vif dégagement d'hydrogène. Ce fait m'a été communiqué tout récemment par M. Wohler. (*Note du traducteur.*)

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome CII, page 236 (nouvelle série, tome XXVI).

(2) Voyez *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, avril 1858.

analogue à l'alcool. Si le groupe triatomique $C^3 H^5$ (1) remplace 3 atomes d'hydrogène dans 3 atomes d'eau, il en résulte une formule qui représente la constitution de la glycérine.

L'action de l'acide nitrique sur l'alcool donne naissance à un acide que j'ai nommé *glyoxylique*. En raison de l'analogie qui existe entre l'alcool et la glycérine, il m'a paru probable que l'action de l'acide nitrique sur cette dernière substance produirait un acide homologue avec l'acide glyoxylique. Mon attente n'a pas été trompée. Voici comment j'ai opéré pour former cet acide.

Une partie de glycérine est mélangée avec un peu plus de son volume d'eau, et le mélange est placé dans un flacon long et étroit. On ajoute 1 partie et $\frac{1}{4}$ d'acide nitrique fumant en ayant soin de faire arriver l'acide, à l'aide d'un tube effilé, au-dessous de la glycérine étendue. Les deux couches ainsi formées se mêlent peu à peu lorsque le flacon est abandonné à lui-même. Le liquide bleuit et des gaz se dégagent; la réaction peut être considérée comme terminée lorsque tout dégagement de gaz a cessé depuis quelques jours. Le contenu du flacon est alors évaporé par petites portions au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Le résidu étendu d'eau est neutralisé par la chaux et les sels de chaux formés sont précipités par l'alcool. Le précipité est épuisé par l'eau bouillante et la solution est additionnée d'une certaine quantité de chaux vive destinée à enlever une substance sirupeuse qui empêcherait la cristallisation du sel de chaux dissous. La liqueur séparée du précipité

(1) Le Mémoire de M. Debus intitulé « On the action of nitric acid on glycerine, First Memoir, » a paru dans le *Philosophical Magazine*, mars 1858. Une traduction de ce Mémoire a été insérée dans le cahier d'avril des *Annalen der Chemie und Pharmacie*, en même temps qu'un travail de M. Socoloff, qui est arrivé de son côté à des résultats identiques à ceux de M. Debus. L'extrait que je donne du Mémoire de M. Debus était déjà rédigé lorsque j'ai eu connaissance du travail de M. Socoloff, sur lequel je reviendrai dans mon prochain compte rendu. (A. W.)

(2) $C = 12, \quad H = 1, \quad O = 16.$

formé par la chaux, et débarrassée de l'excès de chaux par l'acide carbonique, est concentrée et abondonnée à la cristallisation. Il s'y dépose de beaux cristaux formés par un nouvel acide que je nomme *acide glycérique*.

Pour isoler l'acide glycérique, on décompose une solution de glycérate de chaux par une quantité exactement équivalente d'acide oxalique. En évaporant au bain-marie la solution séparée de l'oxalate de chaux et en desséchant le résidu dans le vide, on obtient un sirop épais d'où il ne se dépose pas de cristaux. Par la dessiccation entre 100 et 141 degrés, ce sirop prend une légère teinte brune et l'aspect de la gomme arabique.

L'acide glycérique ainsi préparé est très-hygroscopique. Exposé à l'air, il en attire l'humidité et finit par devenir liquide. Chauffé sur une lame de platine, il fond, répand des vapeurs acides, finit par s'enflammer et brûle avec une flamme éclairante. Sa solution dans l'eau a la saveur franche et agréable de l'acide tartrique. Elle décompose les carbonates, coagule le lait et dissout le zinc et le fer. La potasse caustique ne précipite pas complétement l'oxyde de fer de la solution de glycérate de fer. Lorsqu'on ajoute à une solution d'acide glycérique du sulfate de cuivre et puis de la potasse en excès, on obtient une liqueur bleue qui, à l'ébullition, laisse déposer un précipité brun abondant. L'acide glycérique séché aussi bien que possible a donné à l'analyse des résultats qui s'accordent sensiblement avec la formule

$$C^3 H^4 O^3.$$

Voici les nombres obtenus :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.		
Carbone.....	39,77	40,16	C^3.....	40,90
Hydrogène....	5,24	5,35	H^4....	4,54
Oxygène....	»	»	O^3....	54,56
				100,00

Les glycérates sont généralement des sels bien définis et cristallisables. Leur composition est représentée par la formule

$$C^3 H^5 M O^4.$$

La formule de l'acide glycérique hydraté est donc $C^3 H^6 O^4$. Il en résulte que le produit desséché de 100 à 140 degrés est un acide anhydre. Dans cet état, il est isomérique avec l'aide pyroracémique, qui renferme comme lui $C^3 H^4 O^3$.

L'acide glycérique forme avec la potasse un sel acide qui renferme $C^3 H^5 KO^4 + C^3 H^6 O^4$. On le prépare en divisant en deux parties égales une solution d'acide glycérique, saturant exactement l'une d'elles par le carbonate et la potasse et ajoutant l'autre. La solution concentrée donne des cristaux.

Le glycérate de chaux constitue de petits cristaux brillants qui ont souvent l'apparence du lactate de chaux. Cependant il est facile de distinguer ces deux sels au microscope; le premier apparaît sous la forme de petites tables rhomboïdales, le second cristallise en aiguilles. Les cristaux de glycérate de chaux se dissolvent facilement dans l'eau chaude et dans l'eau froide. Ils sont insolubles dans l'alcool. La solution aqueuse, parfaitement neutre au papier, ne donne de précipités ni avec les nitrates d'argent et de plomb, ni avec les chlorures de cuivre et de fer. A chaud, elle réduit le nitrate d'argent, et si l'on ajoute une goutte d'ammoniaque, l'argent qui se dépose recouvre le vase d'un enduit miroitant.

Ce sel renferme :

	I.	II.		Théorie.
Carbone.....	25,21	25,16	C^3.....	25,17
Hydrogène...	5,13	5,07	H^7....	4,89
Calcium.....	14,04	14,13	Ca....	13,98
Oxygène....	55,62	55,64	O^5....	15,96
	100,00	100,00		100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^3 H^5 Ca O^4, H^2 O.$$

A 135 degrés le glycérate de chaux perd 12,18 pour 100 ou 1 atome d'eau. Il n'en perd pas davantage à 175 degrés. A cette température il commence déjà à se décomposer en se boursouflant beaucoup. Dans cet état, il est extrêmement déliquescent, et forme avec l'eau une solution sirupeuse et brune qui, au bout de quelques jours, reforme les cristaux primitifs, $C^3 H^5 CaO^4, H^2 O$. Il semble donc que le glycérate de chaux puisse exister en deux modifications différentes, l'une déliquescente et l'autre beaucoup moins soluble dans l'eau.

Le glycérate d'ammoniaque, $C^3 H^5 (Az H^4) O^4$, que l'on obtient par double décomposition avec le glycérate de chaux et l'oxalate d'ammoniaque, cristallise en beaux prismes. Ces cristaux sont déliquescents et perdent facilement de l'ammoniaque.

On obtient le glycérate de zinc $(C^3 H^5 Zn O^4)^2 + H^2 O$ en ajoutant du carbonate de zinc à une solution chaude d'acide glycérique et en concentrant la liqueur filtrée. Ce sel forme de petits cristaux incolores qui perdent 6,4 pour 100 d'eau à 140 degrés.

Pour préparer le glycérate de plomb $C^3 H^5 Pb O^4$, on ajoute peu à peu de l'oxyde de plomb pur à de l'acide glycérique étendu et chaud, jusqu'à ce que la réaction acide ait presque entièrement disparu, on filtre et on évapore au bain-marie. La solution concentrée, abandonnée dans un endroit frais, laisse déposer au bout de quelque temps des croûtes dures et cristallines qui constituent le glycérate de plomb. Ce sel est anhydre.

On voit, d'après ce qui précède, que la composition de l'acide glycérique est représentée par la formule

$$C^3 H^6 O^4.$$

Il dérive, par oxydation, de la glycérine comme l'acide acétique dérive de l'alcool.

$$\underbrace{C^2 H^6 O}_{\text{Alcool.}} + O^2 = \underbrace{C^2 H^4 O^2}_{\text{Acide acétique.}} + H^2 O,$$

$$\underbrace{C^3 H^8 O^3}_{\text{Glycérine.}} + O^2 = \underbrace{C^3 H^6 O^4}_{\text{Acide glycérique.}} + H^2 O.$$

Les acides glyoxylique et glycérique et leurs composés sont homologues. De nouvelles expériences sont nécessaires pour décider si l'acide glycérique est monobasique ou bibasique.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur les courants thermo-électriques et sur les forces électromotrices développées par le contact des électrolytes ; par M. Wild (1).

M. Wild s'est proposé de combler une lacune qui existe dans nos connaissances au sujet de la thermo-électricité, en étudiant les courants thermo-électriques produits, soit au contact de deux électrolytes, soit au contact d'un électrolyte et d'un métal. Il s'est trouvé par là conduit à examiner de nouveau les forces électromotrices développées par le contact de deux électrolytes sans élévation de température.

Le Mémoire de M. Wild commence par un historique de la question que nous ne reproduirons pas, et auquel nous

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CIII, page 353 (avril 1858).

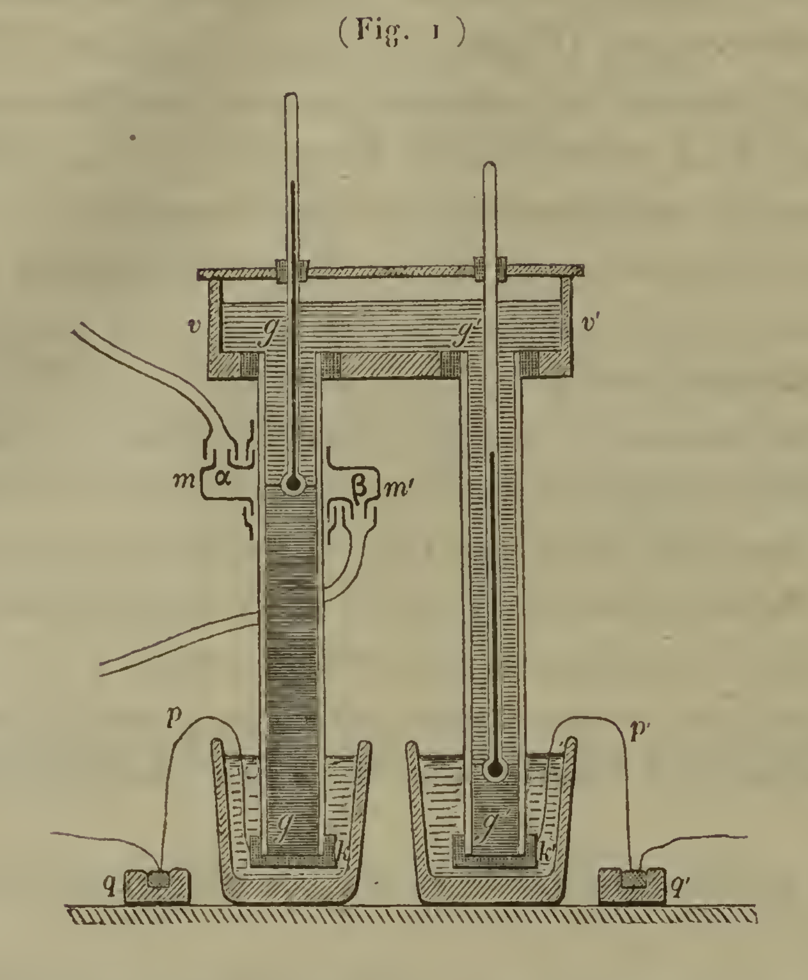
emprunterons seulement la critique d'une opinion avancée par M. Magnus, dans ses *Recherches sur les courants thermo-électriques*. D'après ce savant physicien, d'une part il se développe une force électromotrice sensible entre deux fragments d'un même métal, lorsqu'il y a une différence finie entre les températures des deux fragments, et d'autre part aucun courant ne se produit lorsqu'on chauffe un point déterminé d'un fil métallique bien homogène et qu'en conséquence entre deux tranches consécutives du fil il n'existe que des différences de température infiniment petites. Ces deux résultats paraissent difficilement conciliables l'un avec l'autre. Aussi M. Wild est-il d'avis que dans les expériences où l'on met en contact l'un avec l'autre deux fragments d'un même métal inégalement échauffés, le contact n'est pas absolu et que le courant thermo-électrique qui s'observe est dû au contact des métaux avec la mince couche d'air qui les sépare.

Nous passons immédiatement à la description des expériences.

Les premières ont eu pour objet les courants thermo-électriques développés par le contact de deux liquides. Les liquides étaient renfermés dans deux tubes de verre, gg, $g'g'$, *fig.* 1, fermés à leur partie inférieure par des plaques de même métal, k et k', et engagés par leur partie supérieure dans un vase rectangulaire en bois, $v\,v'$. Le liquide le plus dense était versé au fond des deux tubes en quantités inégales, et le moins dense au-dessus; l'opération étant faite avec les précautions employées par M. Graham dans ses recherches sur la diffusion, les deux surfaces de séparation étaient parfaitement planes. La plus élevée de ces deux surfaces était échauffée à l'aide d'un petit manchon, mm', traversé par un courant de vapeur d'eau; l'autre était assez basse pour être maintenue à la température ordinaire par l'un des deux vases pleins d'eau dans lesquels plongeaient

les extrémités inférieures de ces deux tubes. Des fils de

(Fig. 1)

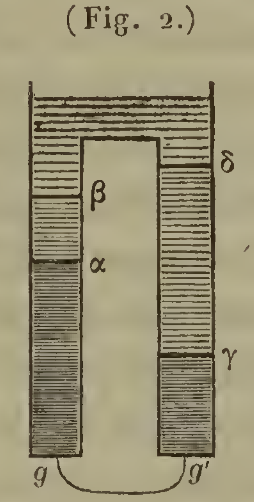


cuivre p et p' établissaient les communications du système avec un galvanomètre. Deux thermomètres indiquaient les températures des surfaces de séparation. Toutes les parties de l'appareil étant exactement à la même température, on observe en général un très-faible courant dû à ce que les deux plaques métalliques k et k' ne sont jamais absolument identiques. Lorsque l'on fait passer la vapeur d'eau dans le manchon mm', il s'établit promptement un courant beaucoup plus intense qui tantôt est de même sens que le courant primitif, tantôt de sens contraire, et qui n'a évidemment d'autre cause que l'échauffement inégal des deux surfaces de séparation des deux liquides. Dans les expériences de M. Wild, les températures de ces deux surfaces de séparation étaient respectivement de 35 degrés et de 20 degrés centigrades; l'acide sulfurique étendu, de

densité égale à 1,05, et une dissolution de sulfate de cuivre de 1,10 de densité, ont déterminé, dans un galvanomètre à fil très-long et très-fin, une déviation de 72 degrés contraire à une déviation primitive de 10 degrés. Une dissolution de sulfate de zinc, de densité égale à 1,20, et une dissolution de sulfate de magnésie, de densité égale à 1,05, ont donné une déviation de 20 degrés contraire à une déviation primitive de 3 degrés seulement.

Les courants qui s'observent dans ces expériences sont-ils bien réellement des courants thermo-électriques, ou résultent-ils des changements de composition que l'action de la chaleur produit dans les parties des liquides voisines de la surface de séparation? Dans l'expérience sur le sulfate de cuivre et l'acide sulfurique, l'action de la chaleur détermine dans l'acide sulfurique des courants moléculaires d'où il résulte qu'au bout de quelque temps la branche *gg* de l'appareil contient un acide moins concentré que la branche *g′g′*. Par la même raison, les couches supérieures de la dissolution de sulfate de cuivre dans la branche *gg* deviennent moins concentrées que les couches inférieures. Pour se rendre compte de l'effet de ces changements, M. Wild a fait une expérience, en versant dans l'appareil de *g* en α et de *g′* en γ, *fig.* 2, du sulfate de cuivre de densité égale à 1,10, de α en β

(Fig. 2.)



du sulfate de cuivre de densité égale à 1,08, de γ en δ de

l'acide sulfurique de densité égale à 1,09, et enfin de β en δ de l'acide sulfurique de densité égale à 1,06. Tous ces liquides étant à la même température, et le circuit étant fermé par le galvanomètre, il s'est produit un courant intense, mais de *direction contraire* à celui qu'avait déterminé dans la première expérience l'élévation de température. Une expérience analogue, faite avec le sulfate de cuivre et le sulfate de magnésie, n'a donné aucun courant. Ainsi les changements de concentration produits par l'élévation de température ne peuvent expliquer les courants observés. On doit donc les regarder comme le résultat de véritables forces thermo-électriques. Toutefois il importe de remarquer que, par suite de la diffusion, il se forme au voisinage de la surface de séparation un mélange qui équivaut à un troisième liquide interposé entre les liquides de l'expérience. Le courant observé résulte donc des deux forces thermo-électriques qui agissent aux surfaces de contact de ce liquide intermédiaire et des deux liquides qu'il sépare, et la somme de ces forces thermo-électriques n'est pas toujours égale à celle qui résulterait du contact direct des deux liquides extrêmes, ainsi qu'on le verra par la suite du travail de M. Wild.

Le même appareil peut servir à manifester les courants thermo-électriques produits par le contact des métaux et des liquides, si on le remplit tout entier du même liquide, et si on porte à des températures différentes les extrémités inférieures des tubes g, g'. Avec la dissolution de sulfate de cuivre précédemment employée et les lames de platine k et k', M. Wild a obtenu un courant très-intense, et il a écarté, comme dans le cas précédent, l'objection fondée sur les changements de concentration que le liquide éprouve dans l'une des branches de l'appareil. L'acide sulfurique étendu et l'argent, l'acide sulfurique et le platine, le sulfate de potasse et le platine, ont donné des résultats analogues.

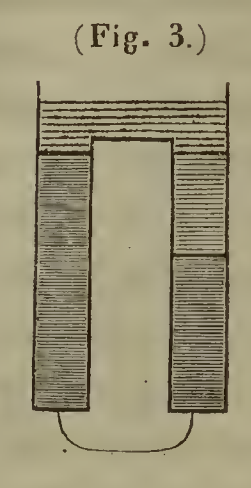
Ces premiers faits établis, M. Wild s'est proposé de mesu-

ter les forces thermo-électriques développées au contact des électrolytes, et de rechercher si elles suivaient la loi établie par M. Becquerel pour les forces thermo-électriques développées au contact des métaux. Cette loi consiste, comme on sait, dans l'égalité des courants qui se produisent lorsqu'on porte à une température déterminée, la soudure de deux métaux A et B, ou lorsqu'on porte à la même température les soudures de ces deux métaux avec un troisième C. On peut la considérer comme une extension de la loi de Volta sur les forces électromotrices développées par le contact des métaux : la force électromotrice qui existe au contact de deux métaux A et B est la somme algébrique des forces électromotrices qui existent aux surfaces de contact d'une série quelconque de métaux dont A et B sont les termes extrêmes, telle que A, C, D, E,..., B. Cette remarque a conduit M. Wild à examiner en premier lieu dans quels cas la loi de Volta était applicable aux électrolytes.

On voit d'abord qu'elle ne leur est pas applicable dans tous les cas. En effet, si l'on construit un circuit formé avec une série de conducteurs satisfaisant tous à la loi de Volta, aucun courant ne s'établira dans le circuit : c'est même ainsi que l'on démontre rigoureusement la loi dans le cas des métaux en établissant, ce qui n'est pas difficile, qu'un circuit uniquement composé de métaux à la même température n'est le siége d'aucun courant. L'existence des courants hydro-électriques suffit donc à démontrer qu'une série de métaux et d'électrolytes ne satisfait pas toujours à la loi de Volta. Pour reconnaître les séries d'électrolytes qui satisfont à cette loi, M. Wild a opéré de la manière suivante : il remplissait d'un même liquide tout l'appareil représenté plus haut, *fig.* 1 ; et, faisant communiquer les plaques k et k' avec le galvanomètre, il observait un courant nul ou extrêmement faible ; ensuite il retirait une partie du liquide, et versait successivement dans l'une ou dans l'autre branche les liquides qu'il voulait expérimenter, de manière

que l'arrangement des liquides fût analogue à celui qui est représenté, *fig.* 3, et faisait de nouveau communiquer

(Fig. 3.)



k et *k'* avec le galvanomètre. Si la déviation de l'aiguille reprenait la même valeur très-petite que précédemment, les liquides pouvaient être considérés comme satisfaisant à la loi de Volta. La résistance du fil galvanométrique était en effet si grande (1), qu'on pouvait regarder les variations de la résistance du vase à liquides comme négligeable, et que la constance de la déviation galvanométrique indiquait qu'aucune force électromotrice n'était venue s'ajouter à la très-faible force résultant d'un défaut d'identité des plaques *k* et *k'* (2). Les expériences ont donné les résultats suivants :

1°. Une série quelconque d'électrolytes ne satisfait pas en général à la loi de Volta. Nous rapportons ici quelques-unes des séries expérimentées par M. Wild, en rangeant les divers liquides dans l'ordre où ils sont parcourus par le courant, et en indiquant entre parenthèses, à la suite de

(1) M. Wild se servait d'un galvanomètre de 19000 tours construit pour les expériences d'électrophysiologie.

(2) L'absence de toute force électromotrice dans une expérience peut s'expliquer soit en admettant la loi de Volta, soit en regardant comme nulles toutes les forces électromotrices développées aux surfaces de contact des liquides de l'expérience. M. Wild pense que la seconde hypothèse n'est guère compatible avec l'existence constatée de courants thermo-électriques produits par le contact des liquides.

chaque liquide, la densité de la dissolution employée :

Sulfate de zinc (1,20), sulfate de cuivre (1,10), eau, sulfate de zinc (1,20).

Sulfate de zinc (1,20), acide sulfurique (1,05), sulfate de cuivre (1,10), sulfate de zinc (1,20).

Sulfate de cuivre (1,10), sulfate de potasse (1,07), acide nitrique (1,05), sulfate de cuivre (1,10).

2°. Les forces électromotrices dépendent du degré de concentration des dissolutions.

3°. Tous les sulfates neutres de la formule RO, SO^3 satisfont, les uns par rapport aux autres, à la loi de Volta. Le sulfate d'ammoniaque fait seul exception à cette règle.

4°. Les sulfates de la formule $R^2O^3, 3SO^3$, combinés avec les sulfates de la formule RO, SO^3, ne satisfont pas à la loi de Volta.

5°. Les acides ne satisfont pas à la loi de Volta.

6°. Le chlorure, le bromure et l'iodure de potassium forment une série qui satisfait à la loi de Volta.

Il est inutile d'ajouter que tous les liquides employés dans les expériences étaient chimiquement purs.

M. Wild a choisi les sulfates de la formule RO, SO^3 pour servir à ses expériences thermo-électriques ultérieures. Il a mesuré les forces thermo-électriques développées au contact de deux sulfates, en leur faisant équilibre par l'action d'une pile thermo-électrique dont on faisait varier la puissance en faisant varier la température de ses soudures. Cette pile se composait de vingt fils de cuivre et de vingt fils d'argentan recourbés en forme d'U, et soudés de manière que les soudures d'ordre pair et les soudures d'ordre impair se trouvassent sur deux lignes parallèles séparées par un intervalle de quelques centimètres. Les deux ordres de soudures plongeaient dans des vases différents remplis d'huile; l'huile de l'un de ces vases était chauffée à l'aide d'un courant

de vapeur d'eau circulant dans deux tubes métalliques plongés dans l'huile; l'autre vase demeurait à la température ordinaire. Dans chaque vase se trouvaient en outre un thermomètre et un agitateur destiné à rendre la température uniforme. La pile thermo-électrique et l'appareil à liquides étant introduits dans le circuit du galvanomètre de manière à agir en sens contraire, on faisait varier les températures des deux ordres de soudures jusqu'à ce que les deux forces électromotrices se fissent équilibre, et on prenait pour leur mesure la différence des températures auxquelles étaient portées les soudures de la pile. On avait reconnu par des expériences préliminaires que la proportionnalité des forces thermo-électriques et des différences de température n'avait lieu, pour la pile considérée, qu'entre des limites assez restreintes.

On a obtenu les résultats suivants :

1°. Les forces thermo-électriques sont proportionnelles aux différences de température des deux surfaces de contact des électrolytes. Cette proportionnalité se soutient jusqu'à 50 degrés.

2°. Il ne se produit aucun courant quand on chauffe un point d'une colonne liquide homogène, même quand les températures sont distribuées d'une manière dissymétrique des deux côtés du point échauffé; il ne se produit pas non plus de courant lorsqu'on met subitement en contact deux parties d'un même liquide qui se trouvent à des températures différentes.

3°. Deux dissolutions inégalement concentrées d'un même sel donnent un faible courant thermo-électrique, qui va de la dissolution la plus étendue à la dissolution la plus concentrée, à travers la surface de contact échauffée.

4°. La force thermo-électrique de deux électrolytes paraît diminuer à mesure que s'opère le phénomène de la diffusion d'une des dissolutions dans l'autre.

5°. Les électrolytes qui satisfont à la loi de Volta don-

nent, lorsqu'on porte leurs surfaces de contact à diverses températures, des courants thermo-électriques qui satisfont à la loi de M. Becquerel.

6°. Les électrolytes qui ne satisfont pas à la loi de Volta ne satisfont pas non plus à la loi de M. Becquerel.

Le tableau suivant renferme les valeurs des principales forces thermo-électriques mesurées par M. Wild. L'unité adoptée dans ce tableau est le millième de la force électromotrice d'un élément de Daniell. La différence des températures des surfaces de contact est supposée égale à 100 degrés. Les chiffres placés entre parenthèses indiquent, comme plus haut, les densités des dissolutions :

Cuivre et argentan	1,108
Bismuth et cuivre	6,26
Bismuth et antimoine	10,03
Sulfate de cuivre (1,10) et sulfate de potasse (1,07)	6,34
Zinc et sulfate de zinc (1,12)	100,00
Sulfate de cuivre (1,10) et acide sulfurique (1,05).	26,70

M. Wild a encore mesuré les forces électromotrices de deux combinaisons de liquides qui donnent un courant sans élévation de température :

Sulfate de cuivre (1,10), sulfate de potasse (1,07), acide nitrique (1,05) et sulfate de cuivre (1,10).	9,97
Sulfate de cuivre (1,10), sulfate de zinc (1,20), acide sulfurique (1,05) et sulfate de cuivre (1,10)	8,64

Note sur les rapports du magnétisme avec la chaleur et avec la torsion; par M. Wiedemann (1).

M. Wiedemann a ajouté quelques observations remarquables à ses expériences sur l'influence que la chaleur exerce sur le magnétisme, qui ont été analysées dans ces

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CIII, page 563, mai 1858.

Annales, 3e série, tome L, page 188. Il les résume lui-même de la manière suivante :

Si un barreau d'acier aimanté par un courant électrique, à la température 0, est partiellement désaimanté par un courant de direction opposée, son magnétisme diminue lorsqu'on vient à l'échauffer et augmente lorsque ensuite on le refroidit. Si le magnétisme primitif du barreau n'a été que faiblement diminué par l'action d'un courant contraire au courant aimantateur, le refroidissement ne rend pas au barreau tout le magnétisme que l'échauffement lui a fait perdre; si la diminution du magnétisme primitif, par un courant contraire, a été un peu considérable, le refroidissement rend au barreau tout ce que l'échauffement lui a fait perdre; si cette diminution a été très-considérable, le refroidissement donne au barreau un degré de magnétisme supérieur à celui qu'il possédait avant l'échauffement. Ainsi il peut arriver qu'un barreau, en apparence entièrement désaimanté, reprenne un degré très-sensible de magnétisme lorsqu'on le réchauffe d'abord et qu'ensuite on le refroidit.

Un barreau aimanté à 100 degrés et partiellement désaimanté à la même température peut, suivant la grandeur de la désaimantation qu'il a subie, perdre du magnétisme ou conserver tout son magnétisme, ou même gagner du magnétisme quand on le refroidit.

Tous ces phénomènes n'accompagnent d'ailleurs que le premier réchauffement et le premier refroidissement du barreau. Des alternatives de réchauffement et de refroidissement agissent comme sur des barreaux aimantés à la manière ordinaire.

Les effets de la torsion sur les barreaux d'acier ont été étudiés par M. Wiedemann comme ceux de la température. Le barreau aimanté par un courant électrique était placé perpendiculairement au méridien magnétique, à quelque distance d'un barreau aimanté mobile, et l'on observait

comment la torsion faisait varier la déviation du barreau mobile due à l'influence du barreau tordu (1). Le tableau suivant contient les résultats de quelques expériences. T y désigne la torsion, m la déviation du barreau mobile servant de mesure au magnétisme du barreau tordu, α le rapport d'une valeur de m à la précédente.

T	m	α	m	α	m	α	m	α
+ 0	75,2	"	116,5	"	158,0	"	200,5	"
+10	61,2	0,813	96,5	0,828	135,2	0,856	174,0	0,868
+20	50,0	0,817	81,2	0,841	116,5	0,862	154,0	0,885
+30	41,0	0,820	68,5	0,844	101,2	0,869	137,0	0,889
+40	35,5	0,865	60,5	0,883	91,0	0,899	126,0	0,919
+50	32,5	0,915	55,0	0,909	85,0	0,934	118,0	0,936
+60	30,0	0,923	51,0	0,927	79,5	0,935	111,0	0,946
0	29,0	"	48,7	"	75,0	"	105,0	"
−10	28,0	0,965	46,0	0,945	70,0	0,933	98,0	0,933
−20	26,0	0,928	42.3	0,919	65,0	0,939	91,0	0,928
−30	23,2	0,892	39,2	0,926	60,0	0,923	85,0	0,934
−40	21,2	0,914	36,2	0,923	56,0	0,933	80,0	0,941
−50	20,0	0,943	34,0	0,939	53,0	0,940	76,0	0,950
−60	18,5	"	32,0	"	50,5	"	73,0	0,960
− 0	18,5	"	34,0	"	53,0	"	76,0	"

On voit par ces nombres que le magnétisme des barreaux d'acier diminue par la torsion, mais que cette diminution devient moins rapide à mesure que la torsion augmente. La diminution du magnétisme produite par une torsion donnée est à peu près proportionnelle à la grandeur du magnétisme primitif. Lorsque le barreau revient à sa position d'équilibre après avoir été tordu, il perd encore une petite quantité de son magnétisme.

Si après que le barreau est revenu à sa position d'équi-

(1) Les barreaux employés par M. Wiedemann avaient 227 millimètres de longueur, $7^{mm},2$ de largeur et 2 millimètres d'épaisseur.

libre on lui imprime de nouvelles torsions de même sens que les précédentes, on ne produit plus qu'une très-faible diminution de son magnétisme; mais par une série de torsions de sens contraire on obtient encore une forte diminution.

Enfin, lorsqu'après avoir fortement tordu le barreau dans les deux sens opposés on le laisse revenir à sa position d'équilibre, son magnétisme s'accroît; ensuite toute torsion lui fait perdre une certaine portion de son magnétisme, mais la détorsion la lui restitue presque entièrement.

Les barreaux partiellement désaimantés par l'action d'un courant contraire au courant aimantateur, se comportent d'une manière très-remarquable sous l'influence de la torsion. Si le barreau n'a été que très-peu désaimanté, son magnétisme diminue par l'effet de la torsion, mais moins vite que dans le cas où l'aimantatiou n'a été suivie d'aucune désaimantation partielle. Si l'on a enlevé au barreau une grande partie de son magnétisme, l'effet de la torsion est d'accroître le magnétisme; toutefois cet accroissement n'est pas indéfini, et lorsqu'une certaine limite est atteinte, un nouvel accroissement de torsion produit comme à l'ordinaire une diminution de magnétisme. En particulier, si le barreau a été entièrement désaimanté, la torsion lui restitue une partie de son aimantation primitive.

M. Wiedemann s'est enfin occupé de rechercher si l'aimantation ne modifierait pas l'état d'un fil de fer soumis à une torsion assez forte pour être tordu d'une manière permanente. A cet effet, il a suspendu le fil dans l'axe d'une puissante hélice magnétisante et, pour apprécier les changements survenus dans l'état de torsion du fil, il s'est servi de l'observation de l'image d'une règle divisée, réfléchie par un miroir lié au fil d'une manière invariable. Le tableau suivant contient le résultat de quelques observations. D y désigne la torsion permanente communiquée au fil avant

l'expérience, J l'intensité du courant qu'on fait passer dans l'hélice magnétisante, E le déplacement apparent de l'image de l'échelle divisée réfléchie par le miroir mobile.

Tableau N° I. — Fil de fer de 0mm,8 de diamètre.

D = 80		D = 194		D = 300		D = 548	
J	E	J	E	J	E	J	E
16,7	9,0	15,8	8,7	16,2	7,5	44,5	9,6
25,5	12,0	27,7	11,5	25,0	9,6	"	"
33,5	13,2	43,3	12,8	44,5	11,6	"	"
39,4	14,1	"	"	"	"	"	"

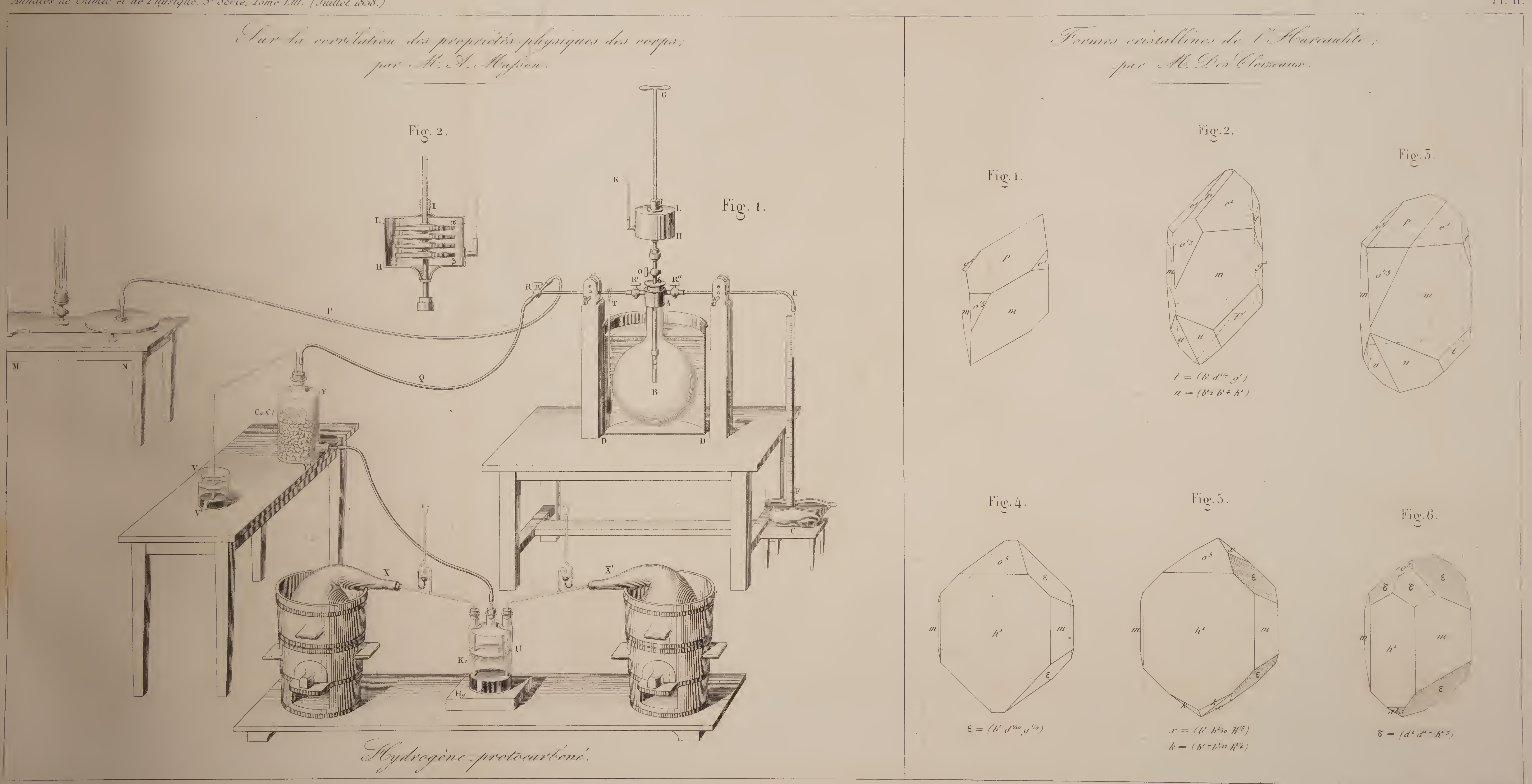
Tableau N° II. — Fil de fer de 1mm,2 de diamètre.

D = 23		D = 43		D = 125		D = 218	
J	E	J	E	J	E	J	E
4,4	4,9	5,8	5,2	5,8	4,7	5,8	4,6
15,1	10,8	16,3	11,1	16,3	10,0	15,3	9,4
34,0	12,8	34,4	13,3	34,4	12,0	34,8	12,1
57,7	13,5	57,2	14,3	53,2	13,1	53,2	12,6

On voit que l'aimantation détruit une partie de la torsion permanente du fil, mais que cet effet, bien loin d'être proportionnel à l'intensité du courant aimantateur, ne peut dépasser une certaine limite, qui même est assez promptement atteinte. Pour un fil d'acier la détorsion due à l'aimantation est moindre que pour un fil de fer. La grandeur de la torsion initiale du fil est sans influence.

Lorsqu'un fil a été détordu d'une certaine quantité par un courant donné, il n'éprouve aucun effet de la part d'un courant de même intensité et de même direction que l'on

fait agir sur lui quelque temps après, mais il continue à se détordre sous l'action d'un courant de même intensité et de *direction opposée*. Enfin, lorsque le maximum de détorsion que peut produire un courant électrique a été obtenu, tout courant contraire à celui par lequel la détorsion a été effectuée restitue au fil une partie de sa torsion primitive, et tout courant de même direction fait disparaître la torsion ainsi restituée.



Lemercier imp. r. Vieille-Estrapade 15 Paris
Dulos sc.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LES PHÉNOMÈNES ÉLECTRO-MAGNÉTIQUES DÉVELOPPÉS PAR LA TORSION;

Par M. Ch. MATTEUCCI.

Traduit du *Nuovo Cimento*, tome VII, page 66.

PREMIÈRE PARTIE.

Sur un nouveau phénomène d'induction électro-magnétique.

Je décrirai dans cette Partie un nouveau phénomène d'induction électromagnétique qui se développe dans un barreau de fer aimanté pendant qu'il est soumis à la torsion. L'appareil principal employé dans les expériences que nous allons décrire consiste en un banc solide de bois sur lequel sont disposés deux supports également en bois. Le barreau de fer qui doit être soumis à la torsion est serré à une de ses extrémités par des vis entre deux mâchoires de laiton encastrées dans le premier support, qui est fixe; l'autre extrémité du barreau est serrée aussi dans des mâchoires semblables, qui sont mobiles, parce qu'elles font partie d'un axe qui repose sur le second support. Sur cet axe, et précisément entre les deux coussinets sur lesquels il repose, est fixée une roue en bois de $0^{m},30$ de diamètre divisée en degrés et demi-degrés sur la périphérie, et qui a sur le bord une rainure autour de laquelle s'enroulent en sens contraire deux cordons de soie auxquels on attache les poids destinés à tordre le barreau. Un indicateur de laiton vissé sur le banc est disposé de manière à indiquer sur la roue graduée l'angle de torsion. Le barreau de fer étant placé normalement au méridien magnétique, communique au moyen d'un gros fil de cuivre soudé à chacune

de ses extrémités avec un galvanomètre à fil court et assez sensible. Toutes les parties du circuit du galvanomètre dans lesquelles le barreau est compris doivent rester immobiles pendant que le barreau est tordu et détordu, et pour cela le fil de cuivre soudé à l'extrémité qui est fixée dans les mâchoires mobiles traverse l'axe de la roue percée dans le sens de sa longueur. Pour aimanter le barreau, j'ai employé le plus souvent une spirale cylindrique de trois ou quatre tours de fil de cuivre et de $0^{m},50$ de longueur. Dans le circuit de la spirale qui entoure le barreau, on introduit une boussole des sinus, et au moyen d'un commutateur on peut facilement ouvrir et fermer le circuit ou renverser la direction du courant. On peut aussi aimanter le barreau en mettant les extrémités en présence des deux pôles de nom contraire de deux électro-aimants ; ce qu'on fait facilement avec des électro-aimants percés dans le sens de leur axe. Les fils du galvanomètre, ainsi que ceux de la pile, doivent être enroulés ensemble pour éviter l'induction de ces parties du circuit. Pour tordre le barreau, on suspend des poids aux cordons de soie, et si l'on veut opérer à distance et ne pas donner de secousses à la roue, on charge les deux cordons de poids égaux, et pour obtenir la torsion un de ces poids est soulevé à l'aide d'un long levier.

Voici l'expérience principale. Le barreau fixé dans l'appareil était en fer du commerce de $6^{mm},50$ de diamètre et de $0^{m},62$ de longueur dans l'intervalle compris entre les deux mâchoires. Je fais passer dans la spirale magnétisante un courant de 2 ou 4 éléments de Grove et j'imprime quelques chocs au barreau pour qu'il se sature de magnétisme. Au moment de la fermeture du circuit de la pile, il n'y a aucune déviation dans l'aiguille du galvanomètre, ou bien il y a une déviation de $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{2}$ degré au plus : nous verrons ensuite dans quelles circonstances on obtient ces petits courants au moment où le barreau s'aimante, et de quelle manière on peut détruire ou accroître ces courants.

Pour qu'il n'y ait aucune difficulté à comprendre le résultat de l'expérience principale, nous supposerons que par l'action de la spirale magnétisante il se forme un pôle sud (ou attiré par le pôle nord de la terre) au bout du barreau qui est tourné vers l'est, et un pôle nord au bout opposé, qui est celui fixé dans le centre de la roue; nous supposerons enfin que l'observateur qui doit tordre le barreau aimanté regarde la roue. Au moment où on fait subir au barreau une certaine torsion élastique, qui peut aller de 5 jusqu'à 20 ou 25 degrés suivant sa nature, de manière que le zéro de la roue tourne à la gauche de l'observateur (1), l'aiguille du galvanomètre dévie de 10, ou 20, ou 30 degrés et même plus, en indiquant un courant dirigé dans le barreau de l'extrémité sud vers l'extrémité nord. L'aiguille retourne immédiatement au zéro ou à son point d'équilibre, et si l'on fait alors cesser brusquement la torsion, l'aiguille indique un nouveau courant en sens contraire du premier. En répétant la même torsion en sens contraire, c'est-à-dire vers la droite de l'observateur, on a de nouveau un courant qui a la même intensité que celui obtenu avec la torsion à gauche, mais dirigé en sens contraire, c'est-à-dire du nord au sud dans le barreau. La détorsion développe aussi dans ce cas un courant qui est en sens contraire du courant produit par la torsion correspondante. En faisant passer le courant magnétisant en sens contraire pour renverser les pôles du barreau, les courants obtenus ont la même intensité, mais sont tous intervertis. On peut reproduire ces phénomènes autant de fois qu'on le veut dans les mêmes conditions tant que le barreau est tordu élastiquement. Il est à peine nécessaire de faire remarquer que les courants ainsi obtenus par une certaine torsion élastique varient d'intensité, comme tous les courants induits, suivant le temps

(1) Dans la communication faite à l'Académie des Sciences (*Comptes rendus*, n° 3, 18 janvier 1858) j'ai oublié d'indiquer le sens de la torsion.

employé pour les produire. J'ai observé constamment que si l'on a le soin de tordre et de détordre le barreau dans des temps aussi égaux que possible, le courant produit par la première torsion surpasse celui de la détorsion correspondante, ainsi que les courants de toutes les torsions et détorsions successives. Ce n'est qu'après avoir appliqué trois ou quatre torsions et détorsions au même barreau que les courants deviennent constants. On comprend aisément que pour mesurer ces phénomènes il vaut mieux observer les courants des détorsions que ceux des torsions, parce que les premiers s'accomplissent dans un intervalle de temps à peu près égal.

Si l'on voulait obtenir par les courants induits développés de cette manière une déviation fixe, il suffirait de recueillir tous les courants induits dans le même sens, c'est-à-dire ceux des torsions successives ou ceux des détorsions. A cet effet on soude au bout mobile du barreau un appendice métallique qui plonge dans le mercure lorsque la poulie a décrit un certain arc; si dans le même mercure on fait plonger le fil du galvanomètre qui d'abord était directement fixé au barreau, on verra que pour un certain arc de torsion, d'autant plus grande que le mouvement est plus rapide, le courant induit est le même que si cet appendice eût été plongé dans le mercure dès le commencement de la torsion. Par un mécanisme facile à comprendre, on peut répéter rapidement les torsions ou les détorsions du barreau et obtenir ainsi, en employant la méthode que nous avons décrite, une série de courants du même sens dans le galvanomètre.

Avant d'exposer les lois de ce nouveau phénomène d'induction, il ne sera peut-être pas inutile d'indiquer une hypothèse par laquelle on pourrait expliquer la production de ces courants. Supposons qu'une portion du fil du galvanomètre est étendue en ligne droite sur la spirale dans l'intérieur de laquelle on a laissé le barreau de fer

doux; pour cela, sans changer d'appareil il suffit de détacher les fils de cuivre des bouts du barreau et de les unir entre eux. Qu'on imagine que la portion de fil dont nous avons parlé soit fixée sur un point quelconque du contour de l'électro-aimant vers l'extrémité sud, et que l'observateur tienne dans sa main le fil de cuivre vers l'extrémité nord. En enroulant rapidement en spirale le fil autour de l'électro-aimant, on obtient un courant induit dont le sens, comme on le sait bien, dépend du sens dans lequel on forme la spirale; en renversant les pôles, le courant induit est aussi en sens contraire : dans le moment où on défait la spirale, le courant induit est opposé à celui qu'on a obtenu en formant la spirale. Si l'on suppose que le barreau de fer est formé d'un faisceau de fibres parallèles à l'axe qui se comportent pendant la torsion de la même manière que des fils métalliques isolés qui se disposent en spire autour de l'axe magnétique invariable, l'analogie entre ce cas et celui que nous avons supposé d'abord sera complète en tout point. Et puisque dans le cas de la torsion du barreau de fer l'action inductive s'exerce à des distances extrêmement petites, il n'est pas difficile de concevoir qu'une torsion de 5 à 6 degrés du barreau aimanté suffira pour obtenir un courant induit de la même intensité que celui qu'on obtient en formant, plus lentement, avec un fil de cuivre une spire entière autour de l'électro-aimant. Nous verrons ensuite, après avoir exposé les lois de ce phénomène d'induction, que ce n'est pas là l'explication la plus satisfaisante qu'on puisse en donner. Je n'ai indiqué celle-ci que pour faire comprendre plus aisément ces premières expériences et représenter les résultats d'une manière connue. Dans les expériences que nous avons décrites jusqu'ici, le barreau est aimanté et puis tordu; comme on pouvait le prévoir, on arrive au même résultat en tordant le barreau d'abord et en l'aimantant ensuite. Le barreau ordinaire était successivement tordu par un poids de 1, 2 kilogrammes ou

plus, tant que son élasticité n'était point altérée : en fermant chaque fois, après la torsion, le circuit de la spirale magnétisante, on obtenait un courant induit dans le même sens que celui qu'on avait obtenu en tordant avec les mêmes poids le barreau précédemment aimanté. J'ai répété cette expérience sur des barreaux identiques en fermant le circuit de la spirale magnétisante, ou immédiatement après la torsion, ou bien après une heure, ou même après douze heures, et le courant induit a toujours été le même. En général on peut dire qu'on a les mêmes phénomènes d'induction en tordant le barreau déjà aimanté, aussi bien qu'en l'aimantant après l'avoir tordu : dans ce second cas l'intensité du courant est plus constante, ce qui ne se vérifie pas pour le courant obtenu en tordant le barreau aimanté, si la torsion et la détorsion élastique n'ont pas été répétées deux ou trois fois d'abord. De même, l'ouverture du circuit de la spirale magnétisante, c'est-à-dire la désaimantation du barreau déjà tordu, devait donner et donne en effet un courant induit qui est dans le même sens que celui qu'on obtient avec la détorsion du barreau aimanté, mais constamment plus faible : cette différence, en dehors de toute hypothèse, est due à la lenteur avec laquelle se détruit l'aimantation et à l'aimantation *rémanente*. Nous citerons ici les nombres obtenus dans quelques-unes des nombreuses expériences conformes que nous avons tentées et qu'il serait inutile de reproduire.

Je suppose qu'on ait présente à l'esprit la description de l'expérience principale et que la torsion soit appliquée au barreau aimanté; pour être plus bref, nous indiquerons par Ts la torsion élastique à gauche, par Ds la détorsion correspondante, et par I l'interruption de la spirale magnétisante : nous indiquerons aussi par le signe + le courant induit dirigé dans le barreau du sud au nord, et par — le courant opposé ou dirigé du nord au sud.

Première expérience. — *Barreau de fer recuit de* 6^{mm},50 *de diamètre.*

Ts de 5 degrés........	Courant	+ 22 degrés
Ds..................	Courant	— 20 degrés
I....................	Courant	0 degré

Deuxième expérience. — *Barreau de fer du commerce de* 6^{mm},50 *de diamètre.*

Ts de 5 degrés......	Courant	+ 18 degrés
Ds..................	Courant	— 10 degrés
I....................	Courant	— 1 ½ à 2 degrés

Troisième expérience. — *Barreau recuit de* 6^{mm},50 *de diamètre.*

Ts. de 10 degrés....	Courant	+ 28 degrés
Ds..................	Courant	+ 25 degrés
I....................	Courant	0 degré

Quatrième expérience. — *Barreau de fer de* 6^{mm},50 *de diamètre.*

Ts de 10 degrés.....	Courant	+ 35 degrés
Ds..................	Courant	— 20 degrés
I....................	Courant	0 degré

En intervertissant le sens de la torsion ou la position des pôles, on obtient les mêmes déviations, mais toutes respectivement en sens contraire. Nous ajouterons quelques autres expériences dans lesquelles la désaimantation se produisait, tandis que la torsion du barreau persistait, et par conséquent la détorsion s'opérait sur le barreau désaimanté.

Cinquième expérience. — *Barreau recuit de* 6^{mm},50 *de diamètre.*

Ts de 5 degrés.......	Courant	+ 22 degrés
I..................	Courant	— 3 degrés
Ds..................	Courant	— 4 degrés

Sixième expérience. — *Barreau de fer de* 6^{mm},50 *de diamètre.*

Ts de 5 degrés.......	Courant + 20 degrés
I..................	Courant — 4 degrés
Ds..................	Courant — 7 degrés

Septième expérience. — *Barreau recuit de* 6^{mm},50 *de diamètre.*

Ts de 10 degrés.......	Courant + 28 degrés
I..................	Courant — 8 à 10 degrés
Ds..................	Courant — 2 degrés

Huitième expérience. — *Barreau de fer de* 6^{mm},50 *de diamètre.*

Ts de 10 degrés.......	Courant + 35 degrés
I..................	Courant — 4 à 5 degrés
Ds..................	Courant — 8 à 10 degrés

Le courant induit, pendant la détorsion du barreau aimanté, est donc toujours plus grand que le courant qui se développe en désaimantant le barreau tordu; dans le fer du commerce ayant une certaine dureté, le courant obtenu par la détorsion après la désaimantation est plus grand que dans le fer recuit.

Nous entrerons maintenant dans de plus grands détails sur les courants induits qu'on obtient en tordant ou détordant les barreaux de fer après l'interruption du courant magnétisant; il est surtout important, dans ces expériences, que les mâchoires et toutes les pièces qui servent à serrer le barreau soient en laiton et non pas en un métal magnétique. Le résultat constant qu'on obtient avec les barreaux de fer plus ou moins dur après la désaimantation, c'est d'avoir des courants induits développés par la torsion et par la détorsion beaucoup moins forts et de sens contraire à ceux qu'on obtient dans les mêmes circonstances avec les mêmes barreaux pendant qu'ils sont soumis à l'action de la spirale magnétisante. Pour pouvoir vérifier ce résultat immédiatement, il ne faut pas que le barreau soit de fer trop

dur, ou bien, si le fer est dur, il faudra d'abord le désaimanter en partie par quelques chocs ; sans cela le courant induit par la première torsion du barreau, une fois que l'action de la spirale magnétisante a cessé, est dans le même sens que le courant obtenu par la torsion du barreau aimanté : mais tout de suite se montre l'opposition, car le courant de la détorsion est, ou nul, ou dans le même sens que le premier courant, auquel succèdent, par la torsion et la détorsion, des courants induits en sens contraire à ceux obtenus par le barreau aimanté. En continuant pendant longtemps à tordre et à détordre le barreau désaimanté, les phénomènes que nous venons de décrire persistent, spécialement dans les barreaux de fer recuit, mais les déviations sont de plus en plus petites.

Ce n'est pourtant pas là ce qui se passe, dans les barreaux d'acier ou de fer *très-dur et tordus plusieurs fois* en divers sens et d'une manière permanente. J'ai substitué aux barreaux de fer des barreaux d'acier plus ou moins dur et j'ai opéré aussi sur des barreaux d'acier fondu. La conclusion d'un grand nombre d'expériences est que les courants induits par les barreaux d'acier sont toujours dans le même sens que ceux obtenus avec le fer, tant sous l'influence de l'aimantation qu'après, mais d'une intensité beaucoup moindre. En comparant des barreaux d'acier non trempé et des barreaux de fer de même dimension et placés dans les mêmes circonstances, les courants induits sont, pour les premiers, représentés par une déviation qui est à peine $\frac{1}{5}$ ou $\frac{1}{6}$ de la déviation produite par les courants des barreaux de fer. Avec les barreaux d'acier fondu et très-dur, les courants sont aussi petits que possible, mais cependant dans le même sens que ceux de l'acier moins dur ou du fer aimanté. A cette occasion, nous observerons que la forme la plus simple de l'expérience principale se réduit à avoir dans l'appareil de torsion un barreau d'acier ordinaire de $0^m,004$ à $0^m,005$ de diamètre, aimanté d'une manière permanente et réuni au

galvanomètre par des fils de cuivre soudés aux deux bouts : l'expérience est ainsi toujours préparée, mais elle exige un galvanomètre délicat. En tordant ce barreau de 8 à 10 degrés, on a des courants induits de 3 à 4 degrés. On obtient ce même résultat avec des barreaux de fer dur et qui a été tordu en divers sens d'une manière permanente.

Décrivons maintenant les résultats obtenus en répétant l'expérience principale sur des barreaux de fer de qualité plus ou moins dure et différents de diamètre et de longueur. J'ai fixé dans l'appareil un barreau de fer du commerce de $9^{mm},75$ de diamètre et de $0^{m},56$ de longueur. Ce barreau était tordu et maintenu en cet état après m'être assuré que cette torsion n'altérait pas son élasticité. Les premiers résultats que je rapporterai sont ceux des courants obtenus en ouvrant et en fermant le circuit de la spirale magnétisante, le barreau étant toujours tordu :

A la fermeture de la spirale magnétisante.	+ 38 à 40°
Ouverture.....................	— 30
Fermeture.....................	+ 27
Ouverture.....................	— 30
Fermeture.....................	+ 27
Ouverture.....................	— 28
Fermeture.....................	+ 28
Ouverture.....................	— 28

En continuant à ouvrir et fermer le circuit plusieurs fois, on obtenait toujours les mêmes courants; et la même chose avait lieu en renversant le sens de la torsion ou la position des pôles, avec la seule différence que les courants étaient respectivement en sens contraire. Au barreau employé dans cette expérience j'ai substitué un barreau coupé sur le même morceau, mais qui avait été chauffé à la chaleur rouge et puis lentement refroidi. Les phénomènes d'induction obtenus en tordant ce barreau du même nombre de degrés et ensuite en fermant et en ouvrant le circuit de la spirale magnétisante, furent exactement les mêmes que

ceux que nous avons décrits précédemment, avec la seule différence que les courants induits dans le barreau de fer doux étaient alors moins intenses : en effet, le courant obtenu à la première fermeture fut de 20 degrés, et l'intensité des courants successifs, diminuant constamment, à l'ouverture et à la fermeture du circuit, était de 11 à 12 degrés. Nous répéterons une fois encore que si, au lieu de fermer et d'ouvrir le circuit de la spirale magnétisante le barreau étant tordu, on tient le circuit fermé pour tordre ensuite et détordre successivement le barreau, on a également des courants d'une intensité constante à peu près égaux à ceux des courants obtenus précédemment. Nous verrons à la fin de cette première partie comment il se fait, surtout avec des barreaux minces et fortement aimantés toujours soumis à la torsion, que les courants constants obtenus en fermant et en ouvrant le circuit de la spirale magnétisante sont plus petits que ceux qu'on obtient en tordant et en détordant les mêmes barreaux aimantés.

J'ai tenté, sur un grand nombre de barreaux de longueurs et de diamètres divers et de qualité de fer différente, d'établir le rapport qui existe entre le degré de torsion élastique et l'intensité du courant développé. On peut faire l'expérience en augmentant successivement d'une quantité constante les poids qui tordent le barreau ou bien en tordant et détordant le barreau avec des poids successivement croissants. Les expériences tentées sont si nombreuses et les résultats obtenus sont si conformes entre eux, que je n'hésite pas à affirmer que, pour les premières torsions élastiques de 0 à 20 degrés, les barreaux de fer dur ou demi-dur d'une longueur de $0^{m},60$ à $0^{m},80$ et d'un diamètre de $0^{m},004$ à $0^{m},006$ ou $0^{m},009$, développent des courants dont les déviations impulsives croissent comme les angles des torsions. Je cite une seule expérience, prise au hasard, parmi toutes celles que je dois supprimer. En tordant successivement un barreau de fer demi-dur de $6^{mm},50$ de diamètre et de $0^{m},80$ de

longueur avec des poids de 1, 2, 3 et 4 kilogrammes, les courants induits donnaient 6, 11 $\frac{1}{2}$, 18 et 24 degrés de déviation impulsive. Un barreau semblable tordu au commencement avec un poids de 1 kilogramme, auquel on ajoute ensuite un second kilogramme, puis un troisième, et enfin un quatrième kilogramme, a donné à chaque nouveau poids une déviation de 6 degrés. En prenant des barreaux plus courts ou des barreaux plus minces, en se servant de fer fortement recuit, les courants obtenus avec les torsions croissantes cessent bientôt d'être proportionnels aux torsions. Je me bornerai à observer à ce propos que des barreaux de $0^{m},40$ de longueur ou moins longs encore et du même diamètre que les précédents, donnent, avec les mêmes torsions, des courants beaucoup plus faibles et qui n'augmentent pas après la première ou la deuxième torsion croissante. Il est facile de prouver aussi qu'une torsion permanente ne communique pas au barreau, comme la torsion élastique, la propriété de développer un courant induit lorsqu'il est aimanté. Supposons d'avoir déterminé le courant induit qu'on obtient avec une certaine torsion élastique; si on tord ce barreau au delà des limites de l'élasticité, le courant qu'on obtient pendant la détorsion correspond précisément à l'angle de détorsion du barreau et non à l'angle de la première torsion. Enfin, si on a un barreau qui a été tordu d'une manière permanente en divers sens, on obtiendra, avec une nouvelle torsion élastique, un courant à peu près de la même intensité que celui qu'on a obtenu avant que le barreau eût subi aucune altération.

J'ai pris trois barreaux de la même qualité de fer, d'égale longueur et dont les diamètres étaient de $4^{mm},25$, $6^{mm},50$, $9^{mm},75$: ces trois barreaux aimantés avec un courant de 10,45 degrés à la boussole des sinus développèrent, par une torsion de 10 degrés, des courants mesurés par 3, 10 et 25 degrés de déviation impulsive.

J'ai également cherché à découvrir quel rapport il y

avait entre les phénomènes d'induction développée par la torsion et la force magnétique du barreau. A cet effet, je faisais passer dans la spirale magnétisante des courants différents, dont les intensités étaient mesurées par la boussole des sinus. En variant ces expériences, dans lesquelles je me suis servi des barreaux de fer plus ou moins dur, de longueur et de grosseur différentes, j'ai obtenu cet important résultat : les courants induits par la torsion d'un barreau aimanté n'augmentent pas en raison de l'intensité de l'aimantation du barreau, mais au contraire ils diminuent si cette intensité dépasse une certaine limite à laquelle on arrive d'autant plus vite que le diamètre du barreau est plus petit et que le fer est plus doux. Dans ce cas encore, je ne citerai que deux ou trois expériences dont le résultat est identique à celui que j'ai obtenu dans une longue série d'expériences conformes.

Dans une première expérience le barreau était de fer demi-dur de $6^{mm},50$ de diamètre et de $0^{m},60$ de longueur. Les courants employés dans la spirale magnétisante, de 1, 4, 10 éléments de Grove, étaient mesurés par $3^{\circ}43'$, $10^{\circ}45'$, $21^{\circ}10'$. Avec le courant le plus faible et avec des torsions de 5, 10, 15 et 20 degrés, les courants induits furent $3\frac{1}{2}$ degrés, 6, 10 et 17 degrés. Avec la pile de 4 éléments, les courants furent 4, 8, 10 et 15 degrés, et avec la pile la plus forte, $1\frac{1}{2}$, $3\frac{1}{2}$, 5 et 7 degrés.

Dans les tableaux suivants j'ai recueilli les résultats obtenus sur des barreaux de fer demi-dur et recuit, et de diamètre différent; les courants induits observés sont ceux qui devinrent constants après deux ou trois torsions et détorsions, et correspondent aux détorsions.

Barreau de fer recuit de 6mm,50 de diamètre de 0m,60 de longueur et tordu de 13 degrés.

Nombre d'éléments de Grove.	1	2	4	10
Cour. magnétisant à la boussole des sinus.	3° 48′	7° 30′	13° 39′	20° 50′
Courants induits....	11 à 12°	12 à 14°	14 à 8°	6°

Barreau de fer demi-dur de même longueur et diamètre également tordu.

Courants induits....	17 à 18°	13°	9 à 10°	9°

Barreau de fer recuit de 9mm,75 de diamètre et de 0m,60 de longueur et tordu de 8 degrés.

Courants induits....	8 à 9°	14 à 16°	18°	10°

Barreau de fer demi-dur.

Courants induits....	8 à 9°	20°	20 à 24°	14°

Je décrirai en dernier lieu les expériences qui prouvent que, dans des conditions déterminées, il y a développement de courants induits dans un barreau de fer au moment où il est aimanté. Nous avons déjà fait remarquer qu'au moment de l'aimantation, sans que le barreau eût encore subi aucune torsion, il n'y avait dans le galvanomètre aucune déviation, ou, s'il y en avait une, elle n'était que de $\frac{1}{4}$ ou de $\frac{1}{2}$ degré. Pour faire cesser ces petites déviations, il suffit de recuire le barreau en le tenant, pendant toute l'opération, dans l'équateur magnétique, et de le transporter et le fixer dans l'appareil en le conservant toujours dans cette position. De cette manière, le barreau n'a pris aucune polarité magnétique sensible et peut être tordu et détordu sans s'aimanter. Dans cet état, au moment de l'aimantation par la spirale, il n'y a aucun signe de courant induit. Ce résultat, qu'on obtient plus rarement sur les barreaux de

fer demi-dur que sur ceux de fer recuit, s'est cependant vérifié quelquefois sur les premiers, lorsqu'ils n'avaient aucune trace de polarité et n'avaient pas été soumis à des chocs ou à des torsions. Quand cela n'était pas, ainsi que nous l'avons déjà dit, la déviation obtenue à la première aimantation ne surpasse pas $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{2}$ degré. Il n'en est plus ainsi lorsque le barreau a été aimanté et tordu et ensuite désaimanté et détordu; au moment de la nouvelle aimantation, il se développe dans le circuit du barreau un courant instantané dans un sens déterminé et d'une intensité qui ne diffère pas de celle des courants induits obtenus par les torsions et détorsions.

Nous sommes obligé de décrire avec quelque détail les circonstances dans lesquelles ce phénomène singulier se produit.

Nous savons déjà ce qui se passe lorsqu'on a un barreau de fer tordu dans l'appareil et qu'on ferme ensuite le circuit de la spirale magnétisante ou bien lorsqu'on forme le circuit d'abord et qu'on tord le barreau ensuite. Alors en détordant ou en ouvrant le circuit, ou *vice versâ*, on a en général des courants induits dans le même sens, qui est contraire à celui des courants induits par la torsion, mais d'intensité différente; c'est-à-dire que le courant de la détorsion est toujours plus grand que celui qu'on obtient au moment de la désaimantation, qui quelquefois est nul et qui a été trouvé dans les barreaux tourmentés plusieurs fois par la torsion, dans le même sens que le courant obtenu par la première torsion. Si alors, après la désaimantation et la torsion, on referme le circuit de la spirale magnétisante, on obtient au même moment dans le circuit du barreau un fort courant instantané dans le même sens que celui qui avait été développé par la détorsion. Dans toutes les expériences que j'ai tentées en variant les dimensions des barreaux et la qualité du fer, j'ai trouvé constamment que le courant développé à la seconde

aimantation était le plus grand possible lorsque la désaimantation s'était produite quand le barreau restait toujours soumis à la torsion, tandis qu'au contraire le courant ou ne se produisait pas, ou était beaucoup plus petit si le barreau avait été détordu avant la désaimantation. Cette différence était des plus notables avec le fer recuit et très-doux, tandis qu'en employant du fer demi-dur, tordu et détordu plusieurs fois, il n'y avait presque plus de différence dans les courants obtenus à la seconde aimantation dans les deux manières d'opérer que nous avons décrites.

Ce phénomène explique l'affaiblissement du courant induit qu'on obtient, comme nous l'avons déjà montré, dans les aimantations et désaimantations successives d'un barreau qui reste toujours tordu pendant qu'on ouvre et qu'on referme le circuit de la spirale magnétisante.

Avec les barreaux d'acier dur ou fondu on n'obtient aucun signe de courant en fermant de nouveau le circuit de la spirale magnétisante après les avoir aimantés et désaimantés sous la torsion.

Le phénomène dont nous nous occupons maintenant cesse après deux ou trois aimantations et désaimantations successives du barreau de fer doux. Il arrive souvent qu'à la deuxième désaimantation tout signe de courant manque; lorsque cela n'a pas lieu, le courant très-faible qu'on obtient à la seconde aimantation est constamment en sens contraire au sens du courant obtenu avec l'aimantation précédente, c'est-à-dire dans le sens du courant induit de la première torsion.

Si avant d'aimanter de nouveau le barreau on y imprime quelques chocs, ce qui donne lieu à un courant dans le même sens que celui de la détorsion, le courant qu'on obtient ensuite, au moment de la seconde aimantation, est nul ou très-faible. Enfin tandis que les courants induits par la torsion et la détorsion diminuent notablement avec l'intensité du courant magnétisant, lorsqu'on a dépassé une

certaine limite, le phénomène que nous étudions maintenant augmente toujours avec le magnétisme communiqué au barreau.

Voici quelques nombres qui démontrent ce résultat. Les courants de la spirale magnétisante étaient dus successivement à 1, 2, 4 et 10 éléments de Grove; les courants obtenus par un barreau de fer demi-dur, qui a été aimanté et tordu, désaimanté et détordu, au moment de la deuxième aimantation, furent 2, 4 à 5, 6 et 8 à 10 degrés.

Ce phénomène nous fournit l'explication de la diminution rapide des courants obtenus en ouvrant et fermant le circuit de la spirale magnétisante, tandis que le barreau reste toujours tordu; si le barreau est mince et fortement aimanté, les courants obtenus en ouvrant et en fermant le circuit de la pile se réduiront bientôt à zéro ou seront très-petits, tandis que les effets de la torsion et de la détorsion du même barreau constamment aimanté restent les mêmes. Ce n'est que sur des barres de fer de grand diamètre et faiblement aimantées qu'il n'y a aucune différence entre les courants induits dans les deux manières.

Indépendamment de toute hypothèse sur la cause des phénomènes que nous avons si minutieusement décrits, les expériences rapportées dans cette première Partie démontrent :

1°. Que dans la torsion et la détorsion d'un cylindre de fer aimanté, on obtient des courants induits dans le circuit de ce cylindre;

2°. Qu'il y a aussi développement de courants instantanés dans le circuit d'un cylindre de fer au moment où ce cylindre est de nouveau aimanté après avoir été précédemment tordu et détordu sous la première aimantation.

SECONDE PARTIE.

Des variations produites par la torsion dans l'état magnétique d'un barreau de fer.

Nous commencerons par résumer en peu de mots les connaissances que nous possédons sur ce sujet.

Dès 1847, dans une lettre adressée à Arago, je démontrai l'avantage qu'on pouvait retirer pour l'étude des variations produites par la torsion ou par d'autres actions mécaniques dans l'état magnétique d'un barreau de fer en plaçant ce barreau dans une spirale et en mesurant ces variations par les courants induits. Pour cela, on place dans l'appareil que nous avons déjà décrit, une double spirale : une de ces spirales, à gros fil, est celle que nous avons appelée spirale magnétisante ; l'autre, à fil fin et d'un plus grand nombre de tours, est en communication avec un bon galvanomètre. Avec cet appareil on peut aisément s'assurer qu'après la fermeture de la spirale magnétisante les chocs, les vibrations, les torsions, imprimés aux barreaux, développent des courants induits qui indiquent une augmentation d'aimantation. Au contraire, après l'interruption de cette spirale, l'effet de ces actions mécaniques est de diminuer l'état magnétique.

Dans l'un et l'autre cas, si on répète un certain nombre de fois ces actions mécaniques, les courants cessent et le barreau arrive à un état d'équilibre magnétique qui n'est plus troublé par de nouveaux chocs ou par de nouvelles vibrations ; seulement la torsion et la détorsion élastiques, comme M. Wertheim l'a démontré mieux que je ne l'avais fait, développent encore des courants induits avec le barreau aimanté aussi bien qu'avec le barreau désaimanté : c'est-à-dire que la torsion fait naître dans la spirale extérieure un courant induit comme celui que produirait une diminution du magnétisme, et la détorsion développe un

courant en sens contraire, comme celui qu'on aurait avec une augmentation du magnétisme.

M. Wertheim n'a jamais pu obtenir des effets semblables avec la torsion élastique des barreaux d'acier. Je dois avouer que, malgré un grand nombre d'expériences, tentées sur des barreaux d'acier de toutes les qualités que j'ai pu me procurer, j'ai toujours obtenu les mêmes effets qu'avec le fer, mais beaucoup plus faibles, et d'autant plus faibles que l'acier était dur et fortement trempé. Evidemment les courants induits, ainsi obtenus par la torsion élastique, sont indépendants du sens de la torsion; mais ce n'est plus là le cas d'un barreau de fer qui a subi une torsion permanente.

J'avais déjà observé (1) que lorsqu'un barreau a subi une torsion permanente, une petite torsion élastique ajoutée dans le même sens développe un courant induit correspondant à une augmentation de magnétisme, et que la détorsion produit un courant en sens contraire. Si la nouvelle torsion élastique est appliquée en sens contraire à la torsion permanente, on obtient les effets ordinaires comme on les a dans un barreau dont l'élasticité n'est pas altérée.

M. Wertheim a ajouté l'observation importante que cette opposition des phénomènes d'induction développés par la torsion élastique dans le sens de la torsion permanente, ne se vérifie que pour un certain arc à partir de la nouvelle position d'équilibre mécanique, au delà duquel la torsion et la détorsion élastiques produisent les effets ordinaires. Nous savons que dans la position d'équilibre mécanique du barreau, avant qu'il ait subi aucune altération, chaque torsion ou *éloignement* de cette position produit une diminution de magnétisme et la détorsion un effet contraire; M. Wertheim explique donc ce qui se passe dans un barreau tordu d'une manière permanente, en admettant la rotation

(1) *Cours spécial sur l'induction, etc.*, page 233.

de cette position primitive ou du *zéro mécanique*, comme il l'appelle. Cette rotation, ayant lieu dans le sens de la torsion permanente, les torsions élastiques par rapport au *zéro* du nouvel équilibre mécanique et dans un certain angle, correspondent aux détorsions. M. Wertheim a trouvé des phénomènes semblables dans le fer désaimanté sous l'influence de la torsion élastique.

Nous ajouterons les remarques suivantes. Un barreau de fer parvenu à un état de saturation magnétique acquiert, après une torsion permanente, la propriété de prendre, par de nouveaux chocs, un nouveau degré de magnétisme. Nous observerons encore qu'en partant de la nouvelle position d'équilibre mécanique à laquelle le barreau est arrivé par une torsion permanente, pour le tordre d'une manière permanente en sens contraire sous l'action de la spirale magnétisante, le nouveau point où il se fixe est tel, que chaque torsion élastique appliquée dans le sens du premier déplacement et pour un certain arc développe constamment un courant induit qui indique une augmentation de magnétisme, et cela a lieu quelle que soit la position dans laquelle le barreau s'est fixé. Remarquons enfin qu'il suffit de tordre élastiquement un barreau après l'interruption de la spirale magnétisante, d'abord dans un sens et puis dans le sens contraire, pour qu'une nouvelle torsion, répétée dans le premier sens, développe un courant induit correspondant à une augmentation de magnétisme.

J'ai cherché s'il existait entre le degré de magnétisme du barreau soumis à la torsion et à la détorsion, et l'intensité des courants induits dans la spirale qui l'entoure, une relation semblable à celle que nous avons trouvée pour les courants induits dans le circuit du barreau. J'ai trouvé que les courants induits dans la spirale extérieure, aussi bien que les courants produits dans le barreau par la torsion et la détorsion, diminuent lorsque le magnétisme du barreau dépasse une certaine limite d'intensité. Il suffit d'avoir un galvano-

mètre dans le circuit du barreau et un autre galvanomètre dans celui de la spirale extérieure pour qu'on puisse déterminer les deux courants induits dans le même temps, et vérifier facilement la proposition que nous avons annoncée. Je me borne à rapporter ici les nombres d'une des expériences que j'ai tentées en mettant le même galvanomètre alternativement dans le circuit de la spirale extérieure et dans celui du barreau de fer : ce barreau de fer demi-dur, de $6^{mm},68$ de diamètre, était tordu élastiquement, en mettant dans chaque expérience le même poids dans un des plateaux.

Nomb. des éléments de Grove de la spirale magnétisante.	1	2	10
Cour. induit dans le barreau.	14 à 16°	14 à 16°	8 à 10°
Courant induit dans la spirale extérieure.	70 à 80°	70 à 80°	18 à 20°

On a admis jusqu'ici que les courants induits dans la spirale extérieure, par la torsion et la détorsion du barreau, sont dus aux variations de l'état magnétique de ce barreau : en partant du sens des courants qui sont induits au moment de l'aimantation ou de la désaimantation, on a déduit que la torsion produisait une diminution de magnétisme et la détorsion un effet contraire. Cette explication n'était pas évidemment la seule qu'on pouvait donner de ces phénomènes, et il était nécessaire, pour compléter ces recherches, de démontrer rigoureusement l'existence de ces variations. Je ne m'arrêterai pas à décrire les efforts que j'ai faits d'abord dans ce but en employant la méthode des oscillations d'une aiguille aimantée : quand même cette méthode eût suffi à découvrir des différences certainement très-petites, on n'aurait jamais pu l'employer dans le cas où ces variations auraient été instantanées comme les courants induits.

J'ai parfaitement réussi dans mon but, en employant un système astatique formé de deux barreaux d'acier aimantés,

fixés aux extrémités d'un axe horizontal portant le miroir de Gauss : ce système était précisément celui qui fait partie de l'appareil que M. Weber a imaginé pour étudier la polarité diamagnétique, et que ce savant physicien a eu la bonté de me faire construire avec le plus grand soin. La position de ce système est observée en lisant, avec la lunette d'un théodolite, les divisions d'une échelle horizontale. Le barreau de fer de l'appareil de torsion était solidement fixé dans le plan du système astatique, à droite ou à gauche de ce système, formant un angle de 35 à 40 degrés avec l'axe du barreau externe du système dans sa position d'équilibre. La distance entre la spirale magnétisante et le système astatique doit être telle, que l'action soit nulle lorsque la spirale seule est mise en activité : en ayant le barreau dans la spirale, il faut que le système astatique reste libre quoique fixé dans une nouvelle position. Enfin, pendant qu'on décharge un des plateaux au moyen d'un long levier, on regarde avec la lunette les divisions de l'échelle. Si le système astatique est solidement fixé au mur d'un appartement au rez-de-chaussée sans qu'il éprouve ni vibration ni courant d'air, et si le miroir est centré, on est bien sûr de l'exactitude des observations, et après chaque expérience on verra le miroir retourner exactement à sa position primitive. Je suis obligé de passer sous silence le détail de chaque expérience, et je dois me borner à rapporter les résultats principaux. Au moment où le barreau de fer aimanté à saturation est tordu, le mouvement du système astatique indique une diminution de magnétisme; après un très-petit nombre d'oscillations que l'enveloppe de cuivre fait cesser bientôt, le système se fixe et reste dans cet état tout le temps que le barreau est tordu. Après la détorsion le barreau reprend la force perdue, et le système astatique retourne exactement à la position primitive. Je me suis assuré, par une longue série d'expériences, que cette diminution de magnétisme croissait, tant que la tor-

sion était élastique, avec l'angle de torsion. J'ai eu soin d'étudier si les variations produites par une certaine torsion et détorsion étaient indépendantes de la rapidité plus ou moins grande avec laquelle la torsion et la détorsion se font. A cet effet, je n'avais qu'à décharger brusquement un des plateaux ou à le faire baisser très-lentement. Dans les deux manières d'opérer, l'indication définitive de la diminution ou de l'augmentation du magnétisme par la torsion et la détorsion a été rigoureusement la même.

J'ai enfin étudié si ces variations produites par la torsion et par la détorsion étaient en rapport avec l'intensité du magnétisme du barreau, et j'ai trouvé que, comme pour les courants induits dans le barreau même et pour ceux développés dans la spirale extérieure, les variations de l'état magnétique diminuent, une fois qu'on a dépassé une certaine limite, avec le degré de magnétisme du barreau. Parmi les expériences tentées à ce sujet je n'en citerai qu'une seule, dans laquelle j'ai employé, dans la spirale magnétisante, tantôt un courant de 11 degrés à la boussole des sinus, tantôt un courant de 21° 10′; les courants induits correspondants furent de 15 et de 7 degrés pour une certaine torsion élastique; les variations indiquées par le système astatique furent de 6 divisions de l'échelle dans le premier cas et de 3 dans le second.

En substituant aux barreaux de fer des barreaux d'acier, je n'ai pu découvrir aucune variation dans l'état magnétique déterminé par la torsion. En tordant et détordant un barreau de fer après l'interruption de la spirale magnétisante, les mouvements du système astatique indiquent au commencement une rapide diminution de magnétisme, qui cependant est plus grande avec la torsion qu'avec la détorsion; après cela, la torsion et la détorsion produisent des variations qui, quoique très-petites, se vérifient constamment dans le même sens du barreau aimanté. Ce résultat s'obtient immédiatement si, par quelques chocs imprimés

au barreau après la désaimantation, on a porté le barreau à l'état d'équilibre magnétique.

Des résultats que nous avons décrits dans cette deuxième Partie il est donc démontré :

1°. Que la torsion élastique d'un barreau aimanté à saturation détermine une diminution dans la force magnétique, qui persiste pour tout le temps que dure la torsion, et que par la détorsion la force magnétique est rétablie.

2°. La relation qui existe entre les variations déterminées par la torsion et la détorsion dans la force magnétique d'un barreau et les courants induits dans la spirale extérieure, prouve que ces variations sont la cause la plus probable de ces courants.

TROISIÈME PARTIE.

Explication des phénomènes décrits.

Il est à peine nécessaire de faire remarquer que les phénomènes d'induction que nous avons décrits dans ce Mémoire ne peuvent se produire que sur le fer ou sur quelque autre métal magnétique. J'ai voulu cependant répéter, sur des barreaux de laiton et de cuivre, des expériences semblables à celles que j'ai faites sur des barreaux de fer, et naturellement je n'ai obtenu aucun des phénomènes d'induction trouvés avec le fer (1).

(1) En faisant ces expériences il m'est arrivé, surtout avec le barreau de laiton et lorsque les torsions étaient très-fortes, d'obtenir un léger signe de $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{2}$ degré de déviation au galvanomètre; et comme le sens de la déviation était le même quel que fût le sens de la torsion, et que j'obtenais également la déviation lorsque la spirale magnétisante n'était pas en action, je soupçonnai qu'il pouvait y avoir un petit développement de chaleur pendant la torsion du barreau, d'autant plus que cette légère déviation ne se produisait pas brusquement comme celle des courants induits, mais exigeait un certain temps pour se manifester. Pour mieux m'assurer de l'existence de ce phénomène, j'ai pris un barreau de laiton très-long afin qu'il en restât une portion assez étendue en dehors des mâchoires où il était serré. Je réunissais ce barreau aux deux fils du galvanomètre par deux fils de fer, dont l'un était soudé à l'extrémité de la portion fixe qui était en dehors des mâ-

On peut imaginer deux hypothèses pour expliquer le développement des courants induits par la torsion. Dans l'une, que j'ai énoncée au commencement dans le seul but de rendre les premières expériences que j'ai rapportées plus intelligibles, on suppose que les fibres du barreau aimanté par l'action de la spirale magnétisante s'enroulent pendant la torsion autour de l'axe du barreau ; par conséquent ces fibres se comportent comme autant de fils métalliques faisant partie du circuit du galvanomètre, qui s'enroulent dans un certain sens autour de l'axe magnétique.

Mais on peut supposer aussi que ces fibres sont comme autant de cylindres aimantés qui, sous l'influence de la torsion, s'enroulent en spire autour du conducteur. Par une expérience élémentaire d'induction électrodynamique et qui consiste ou à enrouler à spire un fil de cuivre autour d'un barreau aimanté, ou à faire décrire à l'aimant le même mouvement autour d'un fil de cuivre, on peut facilement s'assurer que l'une ou l'autre de ces manières

---

choires, et l'autre au milieu du barreau entre la portion fixe et la poulie et ensuite enroulé autour du barreau ; enfin, chacun des points de réunion des fils de fer et des fils de cuivre du galvanomètre était plongé dans un vase d'eau à la même température. Lorsque l'aiguille du galvanomètre était fixée à zéro, le barreau de laiton fut tordu de 50 à 60 degrés, et alors je vis dévier lentement l'aiguille de 2 à 3 degrés dans le même sens, dans lequel elle aurait été déviée si on avait échauffé le point de réunion du fer avec la portion tordue du barreau de laiton. La déviation était dans le même sens, quel que fût le sens de la torsion, et augmentait à mesure que la torsion était plus forte. En attendant que l'aiguille fût de nouveau retournée au zéro, je vis au moment de la détorsion un mouvement dans l'aiguille, qui en plusieurs cas était à peine distinct, et qui souvent ne dépassa pas $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{2}$ degré, et que deux fois j'ai obtenu en sens opposé, c'est-à-dire dans le sens qui indiquait le refroidissement du point de réunion. Il est donc prouvé qu'il se produit un développement de chaleur pendant la torsion d'un barreau de laiton, et probablement aussi pendant la torsion de tous les barreaux métalliques, et que pendant la détorsion il se produit au contraire un refroidissement. Il est évident d'ailleurs que les effets thermiques qui accompagnaient la torsion et la détorsion d'un barreau métallique n'ont aucune part dans les phénomènes d'induction électromagnétique dont nous nous occupons.

d'opérer sert à représenter la production des courants induits dans le barreau tordu et à expliquer le sens des courants que nous avons trouvés, soit dans la torsion, soit dans la détorsion du barreau, suivant le sens de la torsion et la position des pôles.

Il n'y a donc qu'une seule hypothèse à faire pour expliquer ces phénomènes d'induction : c'est d'admettre la structure *fibreuse* ou *nerveuse*, comme on dit en métallurgie, du fer battu ou passé au laminoir. Cette structure est universellement admise, et il suffit d'examiner un barreau de fer qui a été rompu par des torsions et des détorsions violentes pour n'avoir aucun doute sur la réalité de cette structure. Cette structure est également prouvée par la polarité dans une direction constante que prend une sphère ou un cube de fer coupé sur un barreau ; si ce cube est suspendu dans l'intérieur d'une spirale ou mis en présence d'un aimant, quelle que soit la position dans laquelle il se trouve au moment où l'induction magnétique commence, le cube se place toujours avec ses fibres suivant la ligne axiale, et les pôles sont aux extrémités des fibres, ce qui n'a jamais lieu pour les autres métaux et pour les composés magnétiques ferrugineux qui n'ont pas cette structure.

Nous rappellerons encore que par la torsion on ne développe point de courants induits dans l'acier fondu.

De ces deux hypothèses, il fallait choisir celle qui pouvait mieux expliquer la généralité des phénomènes que nous avons découverts, puisqu'il résulte des expériences décrites que ces phénomènes ont une origine commune. J'ai cherché dans de nouvelles expériences un guide sûr pour me déterminer dans ce choix.

Qu'on imagine un barreau de fer ayant un trou dans le sens de l'axe, de manière à pouvoir y introduire un fil de cuivre. Au lieu de ce barreau que difficilement on peut se procurer, j'ai pris deux petits barreaux prismatiques, à bases rectangulaires, et sur une des longues faces j'ai fait pra-

tiquer une cannelure; on comprend qu'en appliquant l'une sur l'autre les deux faces cannelées on obtient un barreau qu'on peut disposer dans l'appareil de torsion comme un barreau cylindrique et qui a suivant son axe un trou longitudinal dans lequel on introduit un gros fil de cuivre ($0^m,002$ de diamètre) en communication avec le galvanomètre. Le fil de cuivre était parfaitement isolé par la couche de soie de la cannelure du barreau de fer; mais, pour plus de sûreté, j'avais recouvert d'une couche de cire à cacheter la cannelure et le fil de cuivre, et j'ai eu soin de m'assurer que cet isolement était parfait. Après avoir mis en activité la spirale magnétisante, j'ai tordu et détordu le barreau; j'ai varié le sens de la torsion et la position des pôles, et *dans tous les cas j'ai obtenu un courant induit de* 2 *à* 3 *degrés dans le même sens dans lequel on l'aurait obtenu si le fil de cuivre eût été soudé aux extrémités du barreau.*

L'importance de ce résultat était telle, que j'ai voulu répéter la même expérience sur deux autres barreaux préparés de la même manière, et le résultat a été le même.

On peut donc considérer comme démontré par l'expérience que, pendant la torsion et la détorsion d'un barreau de fer aimanté, les fibres de ce barreau s'enroulent en spire autour de l'axe du barreau, comme si elles formaient un faisceau de fils cylindriques aimantés; cette conséquence ne laisse plus aucun doute sur la vraie explication de tous les phénomènes électromagnétiques développés par la torsion.

Au lieu d'entrer dans de longs détails pour démontrer comment l'explication de ce résultat rend compte d'une manière claire de tous les phénomènes dont nous nous sommes occupés, je préfère décrire en peu de mots les effets obtenus avec un appareil qui représente dans toutes ses parties l'explication de ces phénomènes.

Je prends deux disques de cuivre et dans chacun d'eux je fais pratiquer, sur un cercle concentrique de $0^m,030$

de diamètre, dix-huit trous dont chacun a $0^m,004$ de diamètre. Dix-huit fils de fer ayant chacun $0^m,56$ de longueur et $2^{mm},50$ de diamètre sont introduits dans ces trous, de manière à former une espèce de cage cylindrique. En préparant cette cage, on a soin d'introduire dans son intérieur un cylindre en bois dont la surface est en contact avec les fils de fer; le cylindre est percé suivant son axe pour y introduire un gros fil de cuivre qui est uni au galvanomètre. Enfin une double spirale entoure le cylindre, préparé comme nous l'avons dit.

Par cette courte description on comprend que lorsqu'on fait tourner avec les mains les deux disques de cuivre en sens contraire, les fils de fer, de rectilignes qu'ils étaient, se disposent en spire autour de l'axe du cylindre et du conducteur uni au galvanomètre. Dans les expériences que nous allons décrire, nous avons obtenu constamment des résultats bien distincts en donnant aux fils une petite inclinaison pour ne pas les déformer ni altérer les dimensions du cylindre qu'ils représentent par leurs surfaces.

Dans une première expérience nous avons fixé cet appareil légèrement incliné près du système astatique que nous avons décrit dans la deuxième Partie : l'expérience était disposée, tantôt de manière à faire agir la spirale autour des fils pour les aimanter pendant l'expérience, tantôt de manière à ce que les fils fussent aimantés par un fort courant d'abord, et ensuite réduits par quelques chocs à un état d'équilibre magnétique. J'ai eu soin de fixer solidement l'appareil et de m'assurer pendant l'expérience qu'il restait invariable. Quand le système astatique était fixé sous l'influence des fils magnétiques, il suffisait de donner une petite inclinaison aux fils, soit dans un sens, soit dans l'autre, pour voir diminuer immédiatement la force magnétique du cylindre et le système astatique se fixer dans une nouvelle position, d'où il retournait exactement à la position primitive lorsqu'on remettait les dix-huit fils dans

la position rectiligne. Cette expérience, répétée et variée toujours avec le même résultat, explique clairement les variations qui ont lieu dans l'état magnétique du barreau de fer lorsqu'il est tordu et détordu.

On fait une seconde expérience en mettant la spirale à fil fin en communication avec le galvanomètre et en tenant aimantés les fils avec l'autre spirale pendant l'expérience, ou bien en les aimantant d'abord par un fort courant et puis en les réduisant par quelques chocs à un état magnétique permanent. Alors si l'on observe en même temps le miroir du système astatique et le galvanomètre, on verra toutes les fois que les fils sont tournés en spire autour de l'axe du cylindre, quelle que soit la direction dans laquelle le mouvement est produit, le signe ordinaire de diminution de la force magnétique et en même temps un courant induit de 20 à 30 degrés dans la spirale extérieure dont le sens indique une diminution. En remettant les fils dans la première position, c'est-à-dire parallèles à l'axe du cylindre, l'aiguille dévie en sens contraire et le système astatique retourne à sa position primitive.

Donc la torsion du barreau de fer aimanté, en forçant les fibres aimantées à s'enrouler en spire autour de l'axe du barreau, produit la diminution de la force magnétique et par suite donne origine à un courant induit : la détorsion restitue au barreau la force magnétique en reportant les fibres parallèles à l'axe, et engendre par conséquent un courant induit en sens opposé au premier.

Enfin, par une troisième expérience on explique avec une égale simplicité le nouveau phénomène d'induction électromagnétique dont nous nous sommes occupé dans la première Partie. On fait cette expérience en mettant en communication avec le galvanomètre le gros fil de cuivre tendu suivant l'axe du cylindre formé par les fils aimantés. En pliant ces fils de fer en spire dans un sens, le galvanomètre indique un courant induit de 4 à 5 degrés dans le fil de

cuivre, et quand les fils de fer sont remis dans la position primitive, on a un nouveau courant induit en sens contraire du premier. Si les fils de fer sont inclinés dans la direction contraire, le courant induit sera aussi dans une direction opposée au premier courant obtenu.

Cette expérience explique les courants induits dans un barreau aimanté par sa torsion et sa détorsion.

L'explication des phénomènes électromagnétiques de la torsion est donc fondée sur la disposition en forme de spire des fibres aimantées du barreau et spécialement de celles qui constituent les couches les plus superficielles qui sont douées de la plus grande force magnétique, tandis que le conducteur peut être considéré comme invariable : cette explication rend compte de toutes les particularités des phénomènes étudiés dans ce Mémoire. En effet, on conçoit qu'on ne peut obtenir ces phénomènes sur l'acier, surtout lorsqu'il est fondu, à cause de sa structure granuleuse et même lorsque son élasticité et sa dureté ne sont pas différentes de celles du fer. En outre, on sait qu'un cylindre d'acier ayant les mêmes dimensions qu'un cylindre de fer, acquiert sous l'influence du même courant un état magnétique beaucoup plus faible que celui d'un cylindre de fer, et nous avons vu que ces phénomènes d'induction diminuent à mesure qu'on augmente au delà d'une certaine limite l'intensité du courant magnétisant.

Ce dernier fait est aussi clairement expliqué de la même manière, puisque à mesure que l'intensité du courant magnétisant augmente, il devient toujours plus difficile de déplacer l'axe magnétique du barreau. On peut dire la même chose des courants induits, qui sont plus forts en tordant du fer dur ou demi-dur qu'en opérant sur le fer recuit et très-doux : en effet, dans le second cas l'axe magnétique du barreau est plus difficilement déplacé de l'axe de la spirale magnétisante. Il est aussi évident que les courants induits par la torsion ne peuvent augmenter que jusqu'à une cer-

taine limite avec l'angle de torsion, et qu'ils ne peuvent se produire par la torsion permanente qui brise en quelque sorte les fibres magnétiques : en général, plus l'angle de torsion est grand, plus il est difficile que l'axe magnétique du barreau s'écarte de l'axe de la spirale proportionnellement à la torsion. De même on conçoit comment, après l'interruption de la spirale magnétisante, la torsion et la détorsion agissent par les variations qu'elles produisent dans la force magnétique du barreau. Ces courants sont en sens contraire de ceux qu'on obtient par la torsion et la détorsion du même barreau lorsqu'il est aimanté, car dans ce cas la force magnétique du barreau prédomine toujours sur les variations qui ont lieu dans le barreau désaimanté.

Je n'ai plus qu'à ajouter quelques mots sur les deux phénomènes étudiés en dernier lieu et qui, comme on l'aura déjà compris, se rattachent plus difficilement à l'explication donnée. Un de ces phénomènes consiste dans le courant induit qui se produit au moment de la nouvelle aimantation d'un barreau qui a été désaimanté sous la torsion. Puisque ce courant, qui est dans le même sens du courant de la détorsion, se produit lorsque la matière du barreau est retournée à sa position primitive, il faudrait supposer qu'il existe autour des éléments magnétiques des atmosphères d'éther qui ne retournent pas tout de suite à leur position malgré la détorsion et la désaimantation ; la nouvelle aimantation imprimerait à ces atmosphères une vibration qui les ferait mouvoir dans le même sens que se meuvent les élements pondérables dans l'acte de la détorsion. Cette hypothèse rend compte de la cessation de ces courants après deux ou trois aimantations et désaimantations, et fait voir que l'intensité de ces courants doit augmenter avec l'intensité du courant magnétisant, comme je l'ai trouvé avec l'expérience.

Une autre particularité difficile à expliquer est celle que M. Wertheim a si bien étudiée, c'est-à-dire le courant *in-*

duit positif dans la spirale extérieure qui indique une augmentation du magnétisme, lorsqu'une petite torsion élastique est appliquée au barreau dans le même sens de la torsion permanente imprimée précédemment.

Nous avons déjà vu qu'après une torsion permanente le barreau n'est plus dans l'état d'équilibre magnétique dans lequel il était d'abord, puisqu'il peut acquérir par des chocs un nouveau degré d'aimantation. M. Wertheim a déjà émis une hypothèse pour expliquer ce phénomène.

La conclusion la plus générale de toutes les expériences que nous avons rapportées est la suivante :

Un barreau de fer ayant la structure fibreuse doit être considéré comme un faisceau de fils, distincts entre eux, qui s'aimantent et restent aimantés, non-seulement lorsque par la torsion du barreau, ils ne sont plus parallèles à l'axe de la spirale magnétisante, mais aussi lorsqu'ils sont d'avance enroulés en forme de spire autour de l'axe de la spirale et ensuite aimantés; de là proviennent les variations de l'état magnétique et les courants induits dans le barreau même par sa torsion et sa détorsion (1).

(1) Après avoir achevé ces recherches sur les phénomènes électromagnétiques de la torsion, j'ai fait quelques expériences sur des phénomènes analogues que j'avais étudiés il y a quelques années sur l'allongement de fils de fer magnétisés. J'ai cherché d'abord si les courants induits dans la spirale extérieure obtenus par l'allongement d'un fil de fer magnétisé sont dus à des variations de force magnétique. A cet effet, j'ai employé le même système astatique que j'ai déjà décrit dans la deuxième Partie de ce Mémoire : trois fils de fer de $1^{mm},5$ de diamètre étaient fixés dans l'axe de la double spirale et pouvaient agir sur le système astatique. J'ai mis tous les soins pour m'assurer qu'en plaçant ou en élevant les poids qui servaient à obtenir l'allongement ou le raccourcissement des fils de fer, la position de ces fils restait invariable. J'avais déjà trouvé qu'au moment de l'allongement on a, dans la spirale qui communique au galvanomètre, un courant correspondant à l'augmentation de magnétisme, et qu'au moment où l'allongement cesse le courant induit est de signe contraire. Après la désaimantation, les courants induits dans la spirale, par l'allongement et le raccourcissement du fil, sont plus forts que ceux obtenus lorsque le fil de fer était magnétisé. Je n'ai pas réussi à obtenir des effets sensibles sur le système astatique pendant ces allon-

gements et raccourcissements du fil de fer. C'est sur le fil de fer recuit que ces effets sont plus distincts ; mais, ce qui est plus remarquable, les courants induits sont en sens contraire de ceux obtenus avec le fil de fer dur, comme je l'avais employé d'abord. Ainsi, un fil de fer recuit de 2 millimètres de diamètre auquel on applique un poids de 10 à 15 kilogrammes, développe dans la spirale un courant de 8 à 10 degrés qui indique une diminution de magnétisme, et en enlevant les poids on a un courant induit en sens contraire. En même temps le système astatique démontre que ces courants induits correspondent vraiment aux variations de la force magnétique indiquée par les mêmes courants. Après l'interruption de la spirale magnétisante, les courants induits obtenus par l'allongement et le raccourcissement des fils de fer sont dans le même sens que ceux obtenus avec le fil de fer dur, c'est-à-dire qu'on a un courant qui indique une augmentation de magnétisme par l'allongement du fil et un courant en sens contraire par le raccourcissement. On vérifie avec le système astatique l'existence de ces variations. Enfin j'ai inséré, dans le circuit du galvanomètre, un fil de fer qui était magnétisé avec la spirale et qui pouvait être allongé par des poids : je n'ai obtenu aucun signe du courant induit dans le circuit du fil de fer aimanté au moment de l'allongement et de l'accourcissement.

NOTE SUR UNE COMBINAISON CRISTALLISÉE DE CHROME ET D'ALUMINIUM;

PAR M. F. WÖHLER.

TRADUIT DE L'ALLEMAND PAR M. L. GRANDEAU.

Cette combinaison a été obtenue par hasard dans des essais tentés pour préparer le chrome cristallisé en faisant réagir l'aluminium sur le sesquichlorure de chrome. Ce composé étant bien cristallisé valait la peine d'être examiné de plus près.

Lorsqu'on chauffe au rouge dans un tube de verre le sesquichlorure violet de chrome avec un fragment de fil d'aluminium, il est décomposé avec un vif dégagement de lumière et de chaleur, il se sublime du chlorure d'aluminium, et, après avoir traité la masse par l'eau, on trouve une substance métallique gris de fer composée essentiellement d'aluminium et de chrome.

On obtient cette combinaison cristallisée de la manière suivante : on prépare du sesquichlorure violet de chrome et de potassium en chauffant du bichromate de potasse avec un excès d'acide chlorhydrique concentré, évaporant la dissolution verte et desséchant complétement la masse. Ou bien on fait un mélange de 1 partie de chlorure de potassium et 2 parties de sesquichlorure de chrome; on met une partie de ce sel double au fond d'un creuset de porcelaine, on place dessus un morceau d'aluminium qu'on recouvre ensuite avec le sel et on tasse légèrement le tout. D'après la formule que nous donnerons plus loin, il faudrait employer $4\frac{1}{2}$ parties de sel pour 1 partie d'aluminium; mais il semble nécessaire d'employer un certain excès d'aluminium pour obtenir des cristaux. On prend alors 2 parties

de sel pour 1 partie d'aluminium, on porte ensuite le creuset au rouge de manière que la masse fonde uniformément, on laisse refroidir et l'on traite par l'eau pour enlever le sel. Le nouveau composé reste sous forme d'une masse métallique grise, peu agrégée et formée de fines aiguilles cristallines entrelacées. Pour enlever l'aluminium en excès, on chauffe la masse avec de la lessive de soude jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène, ce qui dure toujours longtemps. On lave bien ensuite la poudre cristalline et on la dessèche. Tantôt on obtient, même en opérant sur de petites quantités, de très-beaux cristaux déterminables à l'œil nu, tantôt seulement une poudre cristalline.

Les cristaux possèdent la couleur de l'étain et sont doués d'un très-grand éclat. Ils constituent en partie des tables carrées, en partie des prismes droits à quatre pans surmontés de bases perpendiculaires. Avec un grossissement de 50 fois, on a pu observer quelques troncatures étroites sur les angles latéraux et sur les angles terminaux, de telle sorte que les cristaux examinés possédaient tout à fait la forme de l'idocrase.

Chauffés dans l'air jusqu'au rouge, ces cristaux prennent les teintes irisées de l'acier, sans cependant s'oxyder davantage. Ils ne sont attaqués ni par la dissolution de soude, ni par l'acide nitrique concentré. L'acide chlorhydrique, au contraire, les dissout facilement en prenant une couleur verte et en donnant naissance à un dégagement d'hydrogène et à la production de protoxyde de silicium. Lorsqu'on attaque ainsi des quantités un peu considérables, le protoxyde de silicium forme une masse membraneuse blanc de neige qui recouvre la surface du liquide. Cet oxyde, lavé et desséché, brûle lorsqu'on le chauffe, tout aussi vivement que l'oxyde préparé au moyen du chlorure. Cette combinaison d'aluminium et de chrome décompose facilement, au faible rouge, le gaz acide chlorhydrique sec en produisant

du chlorure de silicium, du chlorure de chrome blanc cristallin et du chlorure d'aluminium qui se sublime.

La manière dont ce corps se comporte avec l'acide sulfurique *concentré* est bien extraordinaire. Lorsqu'on le chauffe avec cet acide, il s'oxyde en produisant une masse verte, sans donner lieu à un dégagement d'acide sulfureux, mais bien en produisant une vive effervescence d'hydrogène et un dépôt de soufre mis en liberté. Les choses se passent vraisemblablement de la manière suivante ; il se produit d'abord de l'acide sulfureux, mais une partie de cet acide, comme c'est le cas avec le cuivre par exemple, se combine avec une autre quantité de métal pour former un sulfate et un sulfure ; ce dernier forme, avec l'eau de l'acide sulfurique, de l'hydrogène sulfuré, mais ce gaz ne se dégage pas à cet état parce qu'il se décompose en eau et en soufre au contact de l'acide sulfureux restant. En même temps, ce doit être une conséquence de la constitution de ce composé, qu'il décompose l'eau et mette de l'hydrogène en liberté.

Ce composé est très-difficilement fusible ; il fond moins facilement, à ce qui paraît, que le nickel par exemple. Il donne après fusion, des masses métalliques très-dures, cassantes et d'une densité de 4,9. Ces masses ne sont pas le moins du monde attaquées par une dissolution chaude de soude, mais dans le cas où elles contiennent de l'aluminium libre, ce qui augmente à peine leur fusibilité, elles dégagent de l'hydrogène avec ce réactif. Cependant il n'est pas possible, même en pulvérisant ces masses excessivement finement, d'obtenir une combinaison d'aluminium à composition définie, comme l'ont fait voir plusieurs analyses dont les résultats concordaient mal entre eux.

Dans un essai tenté pour fondre en une seule masse, au plus violent feu de coke, différentes parties du composé pulvérulent additionné d'une nouvelle quantité de sel de chrome et recouvertes d'une couche de verre blanc, on n'a obtenu que quelques globules de la grosseur d'un pois, à

surface très-cristalline, à cassure fine, grenue, cristalline et d'une très-grande dureté. Ces globules étaient infusibles même à la chaleur dégagée par la flamme à oxygène. On a vu, en les dissolvant dans l'acide chlorhydrique, qu'ils contenaient, à l'état de mélange, une quantité de silicium cristallisé qui est resté sous forme de lamelles moins brillantes et qui provenait évidemment du verre que l'on avait employé.

L'analyse de cette combinaison présentait des difficultés parce qu'il n'était pas facile d'obtenir une quantité suffisante de cristaux purs et exempts de tout excès d'aluminium. On a opéré de cette manière : on a dissous la substance dans l'acide chlorhydrique, on a recueilli sur un filtre le protoxyde de silicium qui, obtenu ainsi, est complétement insoluble, et on l'a pesé à l'état d'acide silicique; on a ensuite versé dans la dissolution verte un excès d'hydrate de soude et l'on a saturé par le chlore gazeux. L'oxyde de chrome a été par là transformé très-facilement en acide chromique et l'alumine a été séparée. Quand la masse a eu pris une couleur jaune franche, on l'a chauffée pour chasser l'excès de chlore. On a ensuite versé dans la liqueur, du carbonate d'ammoniaque pour détruire l'acide hypochloreux et précipiter l'alumine dissoute; on a laissé digérer pendant quelque temps, puis on a jeté l'alumine sur son filtre et on l'a soigneusement lavée. On a alors réduit l'acide chromique à l'état de sesquichlorure au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, et l'on a précipité l'oxyde de chrome par l'ammoniaque. L'analyse n° I a été faite avec le composé fondu qui avait une densité de 4,9, et M. Küpke a fait l'analyse n° II avec la matière cristalline non fondue. Ces analyses ont donné les résultats suivants :

	I.	II.
Chrome......	63,00	63,05
Aluminium ..	29,08	27,71
Silicium......	4,37	5,03
Fer..........	3,30	2,61
	99,75	98,40

La teneur en silicium et en fer provient des impuretés de l'aluminium employé; les proportions de ces corps sont augmentées relativement, parce qu'une partie de l'aluminium est entraînée à l'état de chlorure. Les quantités de silicium et de fer sont trop considérables pour qu'on puisse tirer des nombres rapportés plus haut une formule qui représente vraisemblablement la composition de cette combinaison. Si l'on retranche comme étant accidentels le fer et le silicium, le chrome et l'aluminium restent dans le rapport centésimal de 68,4 à 31,6. Le composé Al Cr exigerait 66,08 de chrome et 32,92 d'aluminium. D'un autre côté, il serait possible que le silicium constituât un élément essentiel de ce composé; à cet effet, l'observation la plus attentive a montré que des cristaux même très-brillants et bien déterminés ont laissé en se dissolvant une certaine quantité de protoxyde de silicium.

Si l'on considère le fer comme n'étant pas nécessairement accidentel, mais remplaçant partiellement comme isomorphe l'aluminium ou le chrome, les nombres précédents conduiraient, comme les plus concordants, à la formule

$$Al^{11}\,Cr^{12}\,Si$$

ou peut-être

$$Al\,Si + Al^{10}\,Cr^{12},$$

d'après laquelle on aurait :

Chrome..........	65,0
Aluminium.......	30,6
Silicium.........	4,4

Cette formule est d'ailleurs peu vraisemblable et n'est que l'expression des résultats fournis par les analyses faites jusqu'ici de ce composé.

MÉMOIRE

Sur l'emploi de la pile comme moyen de mesure des quantités de chaleur développées dans l'acte des combinaisons chimiques;

Par MM. MARIÉ-DAVY et L. TROOST.

Nous avons fait connaître dans une Note insérée dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, séance du 12 avril 1858, les principes sur lesquels reposent les déterminations qui font l'objet de ce premier Mémoire, et nous avons montré qu'à l'aide des notions élémentaires de la mécanique, on peut arriver à une démonstration simple des principes sur lesquels nous nous appuyons.

C'est à M. Joule qu'il faut reporter l'idée clairement formulée que la chaleur développée dans les actions chimiques est due à la résistance opposée à l'établissement du mouvement électrique par les milieux dans lesquels ce mouvement doit s'effectuer, et que la force électromotrice d'une pile est proportionnelle à la somme algébrique des quantités de chaleur dégagées dans les réactions chimiques qui se produisent par équivalents dans cette pile et aux affinités qui les déterminent.

M. Clausius et d'autres physiciens sont également arrivés, par des considérations différentes, à indiquer la force électromotrice d'une pile comme pouvant servir de mesure aux quantités de chaleur dégagées dans les réactions chimiques qui s'y produisent. Ces quantités de chaleur sont proportionnelles aux affinités des corps, et l'on a ainsi un moyen indirect mais très-exact de classer les corps simples ou composés dans l'ordre de leurs affinités exprimées par des chiffres.

Malgré les indications de la théorie, malgré même les

résultats obtenus expérimentalement par M. Joule, les conclusions précédentes avaient besoin d'une sanction expérimentale directe, puisée dans l'ordre même des faits que nous voulions étudier. C'est cette vérification qui fait l'objet de ce premier Mémoire.

Le beau travail de MM. Favre et Silbermann nous fournissait des résultats d'une grande précision devenant pour nous de précieux termes de comparaison que nous avons mis à profit.

Nous avons procédé de deux manières.

Toutes les fois que nous l'avons pu, nous avons formé une pile avec les substances que nous voulions unir chimiquement, et nous avons mesuré la force électromotrice de cette pile. Cette méthode, qui semble plus directe, n'est applicable qu'à un nombre limité de cas.

La seconde, beaucoup plus féconde, consiste à faire passer le courant d'une pile au travers des substances que l'on veut combiner ou décomposer et à forcer ainsi des réactions chimiques qui ne se produiraient pas d'elles-mêmes. La force électromotrice de la pile, choisie aussi constante que possible, était mesurée avec soin avant que le courant passât au travers de la substance à étudier, puis ensuite pendant que le courant la traversait. La différence entre ces deux nombres donnait le résultat cherché.

Nous opérons souvent par l'une et l'autre méthode sur un même corps, et quand nous n'obtenons pas des résultats immédiatement concordants, nous sommes assurés qu'il se produit quelque action secondaire qu'il faut démêler, mesurer ou écarter.

Tout se réduit donc, pour nous, à évaluer les forces électromotrices. Nous le faisons par les procédés ordinaires, en ajoutant sur le trajet du courant de nos piles des résistances bien exactement comparées entre elles, et mesurant, pour chaque résistance, au moyen d'une boussole de Weber, construite par Ruhmkorf, l'intensité du courant correspon-

dant. Toute pile dans laquelle la valeur ainsi obtenue pour A ne serait pas constante, est rejetée.

Pour laisser à notre méthode tout son caractère de simplicité, et mettre chaque physicien possesseur d'une bonne boussole en mesure de vérifier ou de compléter nos recherches, nous n'avons adopté aucune unité particulière ni pour les intensités i ni pour les résistances l. En désignant par α et α' les coefficients par lesquels il faudrait multiplier i et l pour les ramener à leur unité vraie, nous aurions $\alpha\alpha' il = A$, et au lieu d'évaluer α et α' individuellement, il nous suffirait d'avoir leur produit. Nous l'avons déterminé en partant de l'une des expériences de MM. Favre et Silbermann, en choisissant celle qui nous a paru présenter le plus de garantie dans ce genre de comparaison.

Ces physiciens ont trouvé, par un procédé calorimétrique direct, que 1 gramme de zinc dégage, pour se dissoudre dans l'acide sulfurique étendu, 567,9 calories. $32^{gr},5$ ou 1 équivalent de zinc en dégagent donc 18457. Nous avons accepté ce nombre comme vrai et nous avons formé une pile zinc, acide sulfurique étendu, platine platiné. Nous avons trouvé pour sa force électromotrice :

A	21534
A..........	21525
Moyenne.	21530

Le rapport de notre force électromotrice à la force électromotrice vraie 18457 nous donne le produit $\alpha\alpha'$. Nous trouvons ainsi que nos résultats doivent être multipliés par 0,857. Ce que nous appelons A dans la suite de ce travail est la force électromotrice observée; ce que nous appelons A corrigé est le produit de A par ce facteur 0,857.

La pile de Smée est de toutes celle qu'il est le plus facile de reproduire dans des conditions semblables; la vérification peut donc se faire à tout instant, de manière à éliminer l'influence de la température sur la valeur des

résistances additionnelles; et si l'on venait à reconnaître que le nombre qui nous sert de point de départ est inexact, la correction serait toujours facile.

Action des acides sur les alcalis.

L'alcali très-étendu était placé dans un vase poreux, lequel plongeait lui-même dans un vase contenant l'acide étendu.

Nous avons essayé d'établir le courant au moyen de deux lames de platine plongeant dans les liqueurs; ce courant a toujours été beaucoup trop faible. D'un autre côté, nous ne laissons jamais l'oxygène se dégager en liberté dans nos piles, il y donne trop souvent lieu à des réactions secondaires peu nettes et dont l'évaluation est difficile. Nous avons au contraire obtenu de bons effets en introduisant dans l'acide une lame de platine platiné, et dans l'alcali une lame de zinc. La réaction est alors multiple, mais elle est énergique et régulière. Outre la combinaison de l'acide et de l'alcali, nous avons décomposition de l'eau, oxydation du zinc et dissolution de l'oxyde de zinc dans l'alcali. Il nous fallait donc connaître la chaleur propre à chacune de ces réactions.

Or dans la pile de Smée, qui nous a servi de point de départ, les réactions sont représentées par la formule :

$$\mathrm{Zn\,O} - \mathrm{HO} + \mathrm{SO^3, Zn\,O} = 18456.$$

D'un autre côté, d'après MM. Favre et Silbermann,

$$\mathrm{HO} = 34462,$$
$$\mathrm{SO^3\,Zn\,O} = 10246.$$

Nous avons donc

$$\mathrm{Zn\,O} = 42637.$$

MM. Favre et Silbermann donnent pour l'oxyde de zinc anhydre 42004.

La chaleur d'hydratation de l'oxyde de zinc serait donc de 633.

Reste Zn O, MO ou la chaleur de dissolution de l'oxyde

de zinc dans l'alcali. Nous n'avions ici aucune donnée sur laquelle nous pussions nous appuyer. Nous avons d'abord négligé ce terme, puis, en comparant nos résultats à ceux obtenus par MM. Favre et Silbermann, nous avons reconnu que les premiers l'emportaient sur les seconds d'une quantité à peu près constante pour chaque alcali. Nous avons pris la moyenne de leurs différences pour valeurs de ZnOMO. Nous avons trouvé de cette manière :

$$\mathrm{Zn\,O, KO} = 3800,$$
$$\mathrm{Zn\,O, Na\,O} = 4000,$$
$$\mathrm{Zn\,O, Az\,H^4\,O} = 3500.$$

Il nous reste à présenter, avant d'aborder nos résultats, une observation des plus importantes sur la limite de précision qu'ils comportent. Nous choisirons comme exemple une réaction, à peu près la seule, pour laquelle nous sommes en désaccord avec MM. Favre et Silbermann. Ce désaccord nous a obligés de reprendre l'expérience à plusieurs reprises et dans des conditions variées. Nous croyons avoir tiré de notre méthode tout ce qu'elle pouvait nous donner dans ce cas. Voici les résultats que nous avons obtenus.

Pile zinc, platine platiné, acide chlorhydrique pur étendu de vingt fois environ son volume d'eau :

A = 21336	A corrigé = 18285
A = 21326	» = 18276

Pile zinc, chlorure de zinc, acide chlorhydrique, platine :

A = 21121	A corrigé = 18081
A = 21292	» = 18247

Pile semblable à la seconde :

A = 21348	A corrigé = 18295
A = 21296	» = 18251
	Moyenne = 18214

Ces résultats montrent que malgré tous nos soins il nous

est impossible de conserver les deux derniers chiffres, et que nous pouvons à peine compter sur le chiffre des centaines à une unité près. Nous ne voulons pas dire que nos nombres soient exacts à un $\frac{2}{100}$ près; ils le sont tantôt plus, tantôt moins, les nombres variant et la limite d'erreur restant à peu près toujours la même; nous voulons dire qu'il nous paraît convenable de nous arrêter au chiffre des centaines, parce que c'est là que l'incertitude commence.

Les quatre tableaux qui suivent renferment nos moyennes corrigées. Nous y avons joint les résultats obtenus par MM. Favre et Silbermann en combinant directement les acides avec les bases dans leur thermomètre calorimétrique. Ici l'action est unique, et ces habiles physiciens se trouvaient dans les conditions les plus favorables. Nous regrettons de ne pas connaître la limite d'erreur que comporte leur procédé; la comparaison des deux méthodes en eût été plus complète. Nous avons dû conserver tous leurs chiffres, ne sachant pas auquel il convenait de nous arrêter.

Quantité de chaleur produite dans l'acte de la combinaison d'une proportion d'alcali en dissolution étendue avec une proportion d'acide en dissolution étendue.

TABLEAU I. — *Potasse.*

Acides.	Pile.	Calorimètre.
Sulfurique.	16000	16083
Azotique.	15500	15510
Hydrofluosilicique.	13600	»
Chlorhydrique.	15800	15656
Bromhydrique.	15500	15510
Iodhydrique.	15500	15698
Oxalique.	14200	14156
Tartrique.	13400	13425
Acétique.	13900	13973
Citrique.	13700	13658
Formique.	12500	»
Oxyde de zinc.	3800	»

Quantité de chaleur produite dans l'acte de la combinaison d'une proportion d'alcali en dissolution étendue avec une proportion d'acide en dissolution étendue.

TABLEAU II. — *Soude.*

Acides.	Pile.	Calorimètre.
Sulfurique	16100	16120
Azotique	15300	15283
Hydrofluosilicique	12800	»
Chlorhydrique	15400	15273
Bromhydrique	15000	15159
Iodhydrique	14900	15091
Oxalique	14000	13752
Tartrique		12651
Acétique	13500	13600
Citrique	13300	13178
Formique	13300	13308
Oxyde de zinc	14000	14690

TABLEAU III. — *Ammoniaque.*

Sulfurique	14500	13694
Azotique	13700	»
Hydrofluosilicique	13100	13536
Chlorhydrique	14100	»
Iodhydrique	12900	»
Oxalique	13500	»
Tartrique	11200	12649
Acétique	12800	»
Citrique	13100	»
Formique	10800	»
Borique	5500	»
Oxyde de zinc	3500	

Quantité de chaleur produite dans l'acte de la combinaison d'une proportion d'alcali en dissolution étendue avec une proportion d'acide en dissolution étendue.

TABLEAU IV. — *Oxyde de zinc.*

Acides.	Pile.	Calorimètre.
Sulfurique	10246*	10246*
Phosphorique	8100	»
Azotique	8323*	8323*
Chlorhydrique	10000	8307
Bromhydrique	7300	»
Oxalique	10800	»
Tartrique	8300	»
Acétique	7800	»
Citrique	7600	»
Formique	6900	»

Les nombres marqués d'un (*) dans le quatrième tableau nous ont servi de point de départ, le premier pour déterminer notre coefficient 0,857 comme nous l'avons dit plus haut, le second dans la circonstance suivante.

En laissant dégager l'hydrogène sur du platine platiné dans de l'acide nitrique même étendu, nous nous exposions à former du nitrate d'ammoniaque, ce qui eût mis nos résultats en erreur. Nous avons alors absorbé l'hydrogène comme nous absorbions l'oxygène. Nous avons à cet effet employé le nitrate d'oxydule de mercure contenu dans un vase poreux dans lequel plongeait le platine, et qui plongeait lui-même dans l'acide à côté du vase alcalin. Au lieu de la décomposition de l'eau, nous avions la décomposition du sel de mercure; il fallait donc calculer la valeur de ce nouveau terme. A cet effet, nous avons monté une pile zinc, acide nitrique, nitrate de mercure, platine. Cette pile, parfaitement constante, nous a donné A corrigé = 36086. La réaction qui s'y produit est

$$\mathrm{Zn\,O} + \mathrm{Az\,O^5, Zn\,O} - \mathrm{Hg^2\,O} - \mathrm{Az\,O^5\,Hg^2\,O} = 36086,$$

d'où

$$Hg^2O + Hg^2O, AzO^5 = 42637 + 8323 - 36086 = 14874.$$

C'est ce nombre qui nous a servi ensuite à mesurer la chaleur de combinaison de la potasse, de la soude et de l'ammoniaque avec l'acide nitrique étendu.

La comparaison des nombres contenus dans les tableaux précédents montre un accord général entre ces nombres, que nous croyons aussi complet qu'on puisse le désirer. Une exception toutefois est présentée par l'acide chlorhydrique dont nous réunissons ici les nombres :

Acides.	Pile.	Calorimètre.
Potasse..............	15800	15656
Soude...............	15400	15273
Ammoniaque.........	14100	13536
Zinc..............	10000	8317

La différence tolérable pour les deux premiers devient déjà très-grande pour l'ammoniaque, et devient énorme pour le zinc. Nous avons indiqué, au commencement de ce Mémoire, les vérifications auxquelles nous avions particulièrement soumis cette détermination. Nous avouons ignorer la cause de cette divergence, la seule que nous ayons encore rencontrée dans toute la série de nos recherches.

Il est une autre vérification très-importante, puisqu'elle se rattache à notre seconde manière d'opérer.

Nous avons fait passer le courant de deux couples Bunsen dans une dissolution de chlorure de zinc dans laquelle plongeaient une lame de charbon et une lame de zinc. Le zinc se déposait sur le zinc, et le chlore se dégageait sur le charbon; une partie du chlore toutefois restait en dissolution.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

Pile seule....... A = 107813.

Le courant traversant le chlorure de zinc et le décomposant :

A'.	43254
A	43240
Moyenne. .	43247

Différence.	64566
Différence corrigée	55300

Cette différence représente le travaïl absorbé par le chlorure de zinc pour se décomposer, et par conséquent celui qu'il produit en se formant.

MM. Favre et Silbermann donnent pour les

Chlorure anhydre.	50296
Chlorure hydraté.	56567

En résumé, nous croyons que les comparaisons qui précèdent légitiment d'une manière complète l'emploi que nous proposons, et que nous avons adopté dans notre travail des forces électromotrices comme moyen de mesure des quantités de travail moléculaire et des quantités de chaleur qui en sont la manifestation la plus ordinaire. Cette méthode est extrêmement féconde, et il est peu de composés de la chimie qu'elle ne puisse aborder d'une manière plus ou moins directe ; elle est de plus accessible à tous les chimistes comme à tous les physiciens.

Ces mêmes rapprochements confirment également les considérations théoriques et expérimentales servant de base au travail dont ce Mémoire forme l'introduction. La théorie de la pile se trouve en même temps assise sur une base aussi simple que certaine, tout en restant étrangère aux hypothèses que l'on peut formuler sur la nature du mouvement électrique.

RECHERCHES SUR LA DIFFUSION DU FLUOR;

PAR M. J. NICKLÈS.

J'ai fait voir, il y a quelque temps, que le procédé classique pour la recherche du fluor pèche par deux points essentiels : l'impureté des réactifs et la propriété du verre de se laisser ronger par des vapeurs autres que les vapeurs fluorhydriques. Je remédie tout naturellement à ces inconvénients, en employant un acide exempt de fluor et en remplaçant la lame de verre par une lame de quartz (1).

Les nombreux essais auxquels je me suis livré à cette occasion ont mis hors de doute ce fait, que si l'ancien procédé permet de réussir toujours et partout, le procédé perfectionné ne donne de résultats affirmatifs que *là où il y a du fluor*. J'ai fait connaître les précautions à prendre dans ce cas; elles rendent mon procédé très-sensible, car on peut, à son aide, facilement reconnaître la présence de 0,000096 de fluor.

On comprend que ces nouveaux moyens m'ont permis de rectifier bien des assertions. On a cru reconnaître la présence de fluorures dans les spaths et les aragonites des diverses provenances, dans les coquilles marines et fluviales, dans la carapace d'écrevisse, etc.; j'ai vu qu'il n'en est rien, et sans vouloir contester d'une manière absolue, car tout est dans tout, la présence du fluor dans ces substances, j'ai établi que 500 grammes n'en renferment pas des traces sensibles; cependant j'en ai trouvé dans d'autres calcaires formés sous l'influence de l'eau : c'était du calcaire de l'oolite inférieure et du calcaire du terrain parisien.

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie*, tome XLIV, page 680, et tome XLV. — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, tome XXXIII.

De même, on pourra s'assurer que si la substance osseuse contient un peu de fluorure de calcium, elle n'en renferme pas 3 pour 100 comme l'avait estimé Berzelius; que le sang de bœuf n'en contient pas par torrents comme l'a dit M. Wilson; que 10 grammes de cendres végétales n'en laissent pas reconnaître une trace, et qu'il ne paraît pas y en avoir dans 50 litres d'eau de mer comme l'avaient affirmé MM. Wilson et Forchammer, attendu que je n'en ai pas trouvé dans un volume six fois plus grand.

Tout prouve cependant que l'eau de mer en renferme, car l'eau des rivières et des fleuves en contient; mais pour s'en assurer, il faut agir non pas sur quelques centaines de litres, mais bien sur des proportions cent fois plus grandes. Évaporer de telles quantités d'eau pour opérer sur leurs résidus, serait sans contredit un travail dispendieux; je le simplifie en me servant des incrustations naturelles ou des dépôts formés dans les chaudières.

Ces concrétions calcaires peuvent, jusqu'à certain point, être considérées comme les représentants des éléments minéraux peu solubles de ces eaux; elles doivent contenir du fluor du moment qu'il y en a dans les eaux qui leur ont donné naissance. J'ai reconnu que les diverses eaux courantes en sont plus ou moins riches, bien qu'en général elles en renferment infiniment peu, des proportions qu'on peut appeler *homœopathiques*. En effet, je n'oserais pas affirmer qu'il y en a plus de 1 milligramme dans 25 mètres cubes d'eau de la Seine, du Rhin ou de l'Ill (Bas-Rhin); mais il est certain que l'eau de la Somme, prise à Amiens, en est bien plus riche.

Sous le rapport de la contenance en fluor, les eaux minérales diffèrent considérablement des eaux potables; souvent il y en a suffisamment dans un litre pour impressionner nettement la lame de quartz (1), et sur les vingt et une eaux

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, tome XXXIII.

minérales que j'ai examinées, il en a fallu au plus 6 litres pour obtenir la réaction cherchée.

Voilà les faits principaux qui sont issus de mes recherches. Quelques mots sur la manière de les mettre en évidence.

Aux réactifs à employer dans ce but et que nous avons indiqués dans les Mémoires cités, il faut ajouter l'acide chlorhydrique, très-bon dissolvant du fluorure de calcium, que d'ailleurs il ne décompose pas. Il est donc important de s'assurer de la pureté de cet acide; on peut le trouver tel dans le commerce. L'acide qui remplit cette condition est, en général, peu coloré. Lorsqu'il est plus ou moins rouge, il doit être rejeté, car il est fluorifère par une raison analogue à celle qui lui donne de la couleur. On sait que cette dernière provient du perchlorure de fer, moins volatil que l'acide chlorhydrique et qui, par cela même, se concentre dans les premières tourilles servant de récipients aux gaz des cylindres dans lesquels le chlorure de sodium est décomposé; de même le gaz fluorhydrique est plus soluble que ne l'est le chlorhydrique, il se dissout même dans une dissolution saturée de ce dernier; il est donc naturel que le gaz fluorhydrique qui se dégage des cylindres de décomposition, conjointement avec l'acide chlorhydrique, soit retenu par les tourilles qui sont en tête de la série et qu'il n'y en ait pas dans celles qui sont à l'autre extrémité.

Au surplus, la prise en considération de ces faits met le chimiste facilement à même de purifier un acide chlorhydrique fluorifère. Trois ou quatre flacons de Woulf, interposés sur le passage d'un courant de cet acide à l'état de gaz, en opéreraient facilement le départ, l'acide fluorhydrique se localiserait dans le flacon laveur.

Les essais de fluor se font dans un creuset de platine; les dimensions de ce vase sont nécessairement subordonnées à celles de la lame de quartz; il en résulte qu'on ne peut opérer à la fois que sur une faible quantité de matière. Or, pour obtenir un résultat avec de la substance osseuse ou

avec des cendres de plantes, il faut opérer sur 800 grammes au moins. Dans l'impossibilité de loger une pareille quantité de matière dans mon creuset, je dus songer à arriver à ce résultat par une voie détournée. A cet effet, je fis dissoudre de la poudre d'or dans de l'acide chlorhydrique, et avant de précipiter par l'ammoniaque, ce qui m'aurait restitué tout le phosphate neutre, et par conséquent, presque tout le volume primitif de la matière, j'ajoutai au liquide une certaine quantité d'acide acétique qui dissout très-bien le phosphate de chaux sans toucher au fluorure de calcium; traitant ensuite par l'ammoniaque, de façon à ne pas neutraliser complétement le liquide, j'obtins un précipité que j'étais maître de rendre plus ou moins abondant, en neutralisant plus ou moins complétement, et qui, s'il ne contenait que la quantité de phosphate nécessaire pour servir de véhicule, renfermait à coup sûr tout le fluorure.

Ce mode particulier de concentration m'a permis de faire entrer dans mes creusets le produit de 1 kilogramme de poudre d'os; cette fois aussi le résultat a été conforme à mes désirs, la plaque de quartz était manifestement corrodée, bien que la corrosion ne fût pas assez forte pour être visible d'emblée.

J'ai procédé de même dans l'examen que j'ai fait des coprolithes provenant des gisements qu'on a découverts dans la Meuse et dans les Ardennes. 500 grammes de ces nodules ont bien nettement gravé la lame de quartz, ce qui prouve qu'elles sont bien plus riches en fluorures que ne l'est la substance osseuse, bien qu'elles ne renferment que 47 à 50 pour 100 de phosphate de chaux tribasique.

Ces recherches, qui ont pris plus d'extension que je ne le pensais à l'origine, m'ont été inspirées par des faits publiés par M. Jenzsch sur la composition du spath et de l'aragonite (1), dans lesquels ce chimiste annonce avoir

---

(1) *Annales de Poggendorff*, tome XCVI, page 745.

reconnu la présence constante d'un peu de fluorure de calcium. D'après lui, la présence de ce fluorure est, jusqu'à un certain point, rendue tangible par l'action qu'il exerce sur les angles soit du rhomboèdre de spath, soit du prisme d'aragonite, effet spécial produit par beaucoup de substances et dont j'ai signalé des exemples dès 1848 (1).

Or, ces combinaisons calcaires se sont formées sous l'influence de l'eau; si elles contiennent du fluor, il doit y en avoir dans le milieu dans lequel elles ont pris naissance, et comme ces concrétions se forment incessamment, les eaux contenant du bicarbonate de chaux doivent nécessairement renfermer des fluorures.

Voilà le point de départ de mes recherches.

L'origine du fluor normal est maintenant connue; l'organisme animal en renferme bien peu, il est vrai, mais les eaux potables, les cendres végétales, les substances alimentaires en contiennent très-peu aussi; les produits naturels les plus riches sous ce rapport sont incontestablement les eaux minérales. Je me borne à signaler ce fait, que la pratique médicale jugera sans doute digne de son attention.

Les animaux tirent leur fluor des eaux potables et des végétaux; ceux-ci l'empruntent aux eaux terrestres, qui le puisent elles-mêmes dans le sol, à la faveur de leur action dissolvante rehaussée par la présence de l'acide carbonique; car le fluorure de calcium qui est insoluble dans l'eau pure se dissout, d'une manière sensible, dans l'eau qui contient de l'acide carbonique ou du bicarbonate de chaux.

---

(1) *Comptes rendus*, août 1848. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXIX, page 404.

RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS HYGROSCOPIQUES DES MINÉRAUX DE LA FAMILLE DES ZÉOLITHES;

PAR M. A. DAMOUR.

Le nom de *zéolithe* a été créé par Cronstedt pour désigner certaines substances minérales qui se gonflent et bouillonnent lorsqu'on les expose à la flamme du chalumeau. Les anciens minéralogistes ont réuni en une même famille, d'après ce simple caractère, un grand nombre d'espèces, qu'une étude approfondie a dû faire classer plus tard dans des groupes séparés. Ainsi, l'on comprenait autrefois sous ce nom les minéraux suivants : *préhnite*, *mésotype*, *stilbite*, *scolézite*, *apophyllite*, *analcime*, *chabasie*, *harmotome*, *laumonite*, *dipyre*, *lapis-lazuli*, *tourmaline*, *wawellite*, *orthite*, etc.

Haüy, à qui l'on doit la distinction et la détermination des espèces confondues sous le nom de zéolithe, a beaucoup contribué à éclaircir cette partie de la science des minéraux.

Aujourd'hui les minéralogistes s'accordent à ranger, dans la famille des zéolithes, certains composés cristallins formés de silice, d'alumine, et d'une ou de plusieurs des bases, chaux, *potasse* et soude renfermant diverses proportions d'eau.

On doit à M. Ch. Sainte-Claire Deville cette ingénieuse remarque, que chaque espèce de zéolithe peut être rapportée à l'un des types du genre feldspath, tels que : *orthose*, *albite*, *oligoklas*, *andésine*, *labradorite*, *anorthite*, qui contiendrait un certain nombre d'équivalents d'eau, ainsi que l'indique le tableau suivant :

Orthose et Albite, $\dot{r} + \dddot{Al} + 4\dddot{Si}$.	$+ 6\dot{H}$	= Stilbite...........	$\dot{r} = \dot{Ca}$,
	$+ 6\dot{H}$	= Harmotome.......	$\dot{r} = \dot{Ba}$,
	$+ 5\dot{H}$	= Heulandite........	$\dot{r} = (\dot{Ca}, \dot{Na})$.
	$+ 5\dot{H}$	= Brewsterite.........	$\dot{r} = (\dot{Sr}, \dot{Ba})$,
	$+ 4\dot{H}$	= Zéolithe d'OEdelfors..	$\dot{r} = \dot{Ca}$.
Oligoklas $\dot{r} + \dddot{Al} + 3\dddot{Si}$	$+ 9\dot{H}$	= Faujassite..........	$\dot{r} = (\dot{Ca}, \dot{Na})$,
	$+ 6\dot{H}$	= Chabasie...........	$\dot{r} = \dot{Ca}$.
Andésine et Amphigène, $3\dot{r} + 3\dddot{Al} + 8\dddot{Si}$	$+ 18\dot{H}$	= Hydrolite...........	$\dot{r} = (\dot{Ca}, \dot{Na})$,
	$+ 12\dot{H}$	= Laumonite.........	$\dot{r} = \dot{Ca}$,
	$+ 15\dot{H}$	= Christianite.........	$\dot{r} = (\dot{Ca}, \dot{K})$,
	$+ 6\dot{H}$	= Analcime..........	$\dot{r} = \dot{Na}$,
Labradorite, $\dot{r} + \dddot{Al} + 2\dddot{Si}$.	$+ 5\dot{H}$	= Lévyne............	$\dot{r} = \dot{Ca}$,
	$+ 3\dot{H}$	= Scolézite...........	$\dot{r} = \dot{Ca}$,
	$+ 3\dot{H}$	= Mésolite...........	$\dot{r} = (\dot{Ca}, \dot{Na})$,
	$+ 2\dot{H}$	= Mésotype..........	$\dot{r} = \dot{Na}$.
Anorthite, $3\dot{r} + 3\dddot{Al} + 4\dddot{Si}$	$+ 6\dot{H}$	= Thomsonite........	$\dot{r} = (\dot{Ca}, \dot{Na})$.

Ces minéraux, lorsqu'on les rencontre à l'état cristallin et sans mélange de matières étrangères, sont en général transparents, incolores, d'une dureté moyenne entre celle de la fluorine, de l'apatite ou du feldspath, et d'une densité qui varie entre les nombres 2 et 2,5. Ils sont insolubles dans l'eau, mais facilement décomposables par les acides en donnant un dépôt de silice. Ils laissent dégager de l'eau en plus ou moins forte proportion lorsqu'on les chauffe, et fondent à la flamme du chalumeau.

Ayant eu occasion d'analyser plusieurs minéraux hydratés, j'ai signalé déjà à différentes époques (1) les pro-

---

(1) Essais sur quelques quartz résinites (*Annales des Mines*, 3e série, tome XVII, page 191), et analyses de la herschélite (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIV.)

priétés que possèdent certaines espèces minérales de perdre et de reprendre avec facilité une partie de l'eau qui entre dans leur composition, lorsqu'on les soumet alternativement à l'action d'une atmosphère complétement desséchée et d'une atmosphère plus ou moins humide.

MM. Malaguti et Durocher ont fait aussi la même observation sur un minéral de la famille des zéolithes, dans leur Mémoire intitulé : *Recherches sur la laumonite* (*Annales des Mines*, 4e série, tome IX, page 425).

J'ai pensé qu'il pouvait être intéressant d'entreprendre une série d'expériences sur l'ensemble des espèces qui composent le groupe des zéolithes, et de rechercher jusqu'à quelles limites s'étend la propriété que possèdent ces minéraux de perdre et de reprendre une partie de l'eau qui paraît essentielle à leur composition, lorsqu'on les expose à l'action d'un air sec ou bien d'une température plus ou moins élevée et qu'on les laisse séjourner ensuite à l'air libre.

Avant de doser l'eau de combinaison contenue dans les matières qu'on veut analyser, il est d'usage de les soumettre à une dessiccation préalable qui doit avoir pour effet d'enlever l'humidité hygroscopique. Cette dessiccation s'opère soit en exposant la matière, pendant un certain temps, à une température qui d'ordinaire ne dépasse pas 100 degrés, soit en la plaçant dans le vide ou dans une atmosphère complétement privée d'humidité. Lorsque, après plusieurs pesées faites à divers intervalles, la matière a cessé de perdre de son poids, on admet que l'eau hygroscopique a disparu, et l'on procède au dosage de l'eau combinée.

Après de nombreux essais sur divers hydrosilicates naturels, j'ai dû reconnaître que la dessiccation préalable opérée soit à l'aide de la chaleur, soit par le vide, soit par l'air sec, ne pouvait être employée, dans l'analyse de presque toutes ces substances minérales, sans déterminer en même temps le dégagement d'une notable proportion d'eau qui paraît être essentielle à leur composition, comme on le

verra par les résultats d'expériences que j'exposerai plus loin.

D'un autre côté, en plaçant ces hydrosilicates sous une cloche recouvrant un vase rempli d'eau donnant ainsi une atmosphère saturée d'humidité, j'ai reconnu que plusieurs de ces matières absorbaient, selon le degré de température de l'air, des quantités d'humidité qui s'élevaient de 4 à 6,7 et jusqu'à 12 pour 100, à tel point que dans certains cas la matière se montrait imbibée d'eau. Par l'exposition à l'air libre, l'humidité s'évaporait et le minéral reprenait son poids primitif.

Ne pouvant donc, par les motifs que je viens d'exposer, prendre pour point de départ du dosage de l'eau dans les zéolithes, ni la dessiccation ordinaire, ni la saturation par une atmosphère chargée d'humidité, j'ai dû rechercher si les variations hygroscopiques de l'atmosphère exerçaient une influence notable sur des poids déterminés de substances zéolithiques. Les différences que j'ai observées, dans un intervalle de deux années, sur des quantités déterminées de diverses espèces de zéolithes que je pesais fréquemment, et surtout lorsqu'il survenait quelque changement dans l'humidité de l'atmosphère, ces différences, dis-je, ne se sont jamais élevées au delà de deux à trois millièmes, soit en augmentation, soit en diminution, du poids de la substance employée. Dans les expériences que je vais exposer, j'opérais sur un gramme de matière broyée et tamisée de manière à obtenir des fragments d'une grosseur uniforme à peu près égale à celle de la graine du pavot.

L'exposition à l'air libre, sans autre moyen de dessiccation, dans une chambre dont la température habituelle est de 12 à 18 degrés centigrades, m'a donc servi de point de départ pour le dosage de l'eau contenue dans les zéolithes et pour examiner leurs propriétés hygroscopiques.

Stilbite de Feroë.

En cristaux transparents.

La formule admise par les minéralogistes pour cette espèce est

$$\dot{C}a + \ddot{\ddot{A}}l + 4\ddot{\dot{S}}i + 6\dot{H}.$$

Un gramme du minéral, placé pendant un mois dans l'air sec, a perdu $0^{gr},0360$.

Après deux jours d'exposition à l'air libre, la matière avait repris un peu plus que son poids primitif : elle pesait $1^{gr},0010$.

Ce poids s'est maintenu pendant plusieurs semaines sans variation.

Chauffé à + 100 degrés pendant une heure, le minéral a perdu $0^{gr},0130$; chauffé à + 150 degrés pendant une heure, la perte totale s'est élevée à $0^{gr},1300$.

Après cinq jours d'exposition à l'air libre, la perte s'est trouvée réduite à $0^{gr},0310$.

Et le poids de la matière n'a pas varié pendant plusieurs jours.

Chauffée à + 170 degrés pendant deux heures, la stilbite a perdu $0^{gr},1620$.

Après vingt-quatre heures d'exposition à l'air, cette perte s'est trouvée réduite à $0^{gr},1000$.

Après quinze jours d'exposition à l'air, cette perte s'est trouvée réduite à $0^{gr},920$.

Et ce poids est resté invariable pendant plusieurs jours.

Chauffé au rouge vif, le minéral a perdu $0^{gr},1920$.

La matière était boursouflée et avait perdu complétement ses propriétés hygroscopiques.

D'après ces expériences, la stilbite contient 19,20 pour 100 d'eau. L'exposition à l'air sec pendant un mois lui fait perdre 3,60 pour 100 d'eau qu'elle reprend en totalité à l'air libre. A + 100 degrés elle commence à perdre de

l'eau : à + 150 degrés elle en perd 13 pour 100, et son état moléculaire est alors suffisamment modifié pour qu'elle ne reprenne qu'une partie de cette eau.

Harmotome d'Écosse.

La formule admise pour cette espèce est

$$\dot{Ba} + \dddot{Al} + 4\dddot{Si} + 6\dot{H}.$$

Un gramme du minéral placé dans l'air sec, pendant un mois, a perdu $0^{gr},0360$.

Et après six mois, la perte s'est élevée à $0^{gr},0430$.

Chauffé à + 100 degrés pendant une heure, il a perdu $0^{gr},0180$; à + 150 degrés pendant une heure, il a perdu $0^{gr},0990$; à + 190 degrés pendant deux heures, la perte s'élève à $0^{gr},1350$.

Après vingt-quatre heures d'exposition à l'air, la perte se réduit à zéro.

Chauffé au rouge naissant, le minéral perd $0^{gr},1465$.

La matière est alors désagrégée et a perdu ses propriétés hygroscopiques.

Chauffé au rouge vif, le minéral perd en totalité $0^{gr},1470$.

Ainsi l'harmotome chauffée à des températures comprises entre 100 et 190 degrés laisse dégager des quantités d'eau qui peuvent s'élever jusqu'à 13,50 pour 100 de son poids sans qu'elle perde la propriété de reprendre cette eau par la simple exposition à l'air pendant vingt-quatre heures. Ce n'est qu'à la température du rouge naissant que son état moléculaire est suffisamment modifié pour qu'elle perde sa propriété hygroscopique.

Heulandite de Feroë en cristaux transparents.

Formule : $(\dot{Ca}, \dot{Na}) + \dddot{Al} + 4\dddot{Si} + 5\dot{H}.$

Un gramme du minéral placé dans l'air sec a perdu, dans l'espace d'un mois, $0^{gr},0375$.

Exposé à l'air pendant vingt-quatre heures, il a repris son poids primitif.

Chauffé pendant une heure à + 100 degrés, la perte s'est élevée à $0^{gr},0210$.

Chauffé à + 150 degrés pendant une heure, il a perdu $0^{gr},0870$.

Après un séjour de vingt-quatre heures à l'air libre, la perte s'est trouvée réduite à zéro.

Chauffé à + 190 degrés pendant deux heures, le minéral a perdu $0^{gr},1230$.

Exposé à l'air, le minéral reprend une partie de l'eau qu'il avait perdue, et cette perte se trouve réduite, après vingt-quatre heures, à $0^{gr},0800$; après quarante-huit heures, à $0^{gr}0630$; après quarante jours, à $0^{gr},0210$; après deux mois, à $0^{gr}, 0210$.

Chauffé au rouge naissant, le minéral perd $0^{gr},1570$.

Chauffé au rouge vif, il perd $0^{gr},1580$.

Ainsi la heulandite exposée à l'air sec perd 3,75 pour 100 d'eau.

Elle commence à perdre de l'eau à partir de + 100 degrés.

A + 150 degrés, elle perd 8,70 pour 100 d'eau qu'elle reprend aisément par la simple exposition à l'air.

A + 190 degrés, elle perd un peu plus de 12 pour 100 d'eau qu'elle ne reprend qu'en partie par une longue exposition à l'air.

Brewstérite d'Écosse en cristaux transparents.

Formule : $(\dot{S}r, \dot{B}a) + \dddot{A}l + 4\dddot{S}i + 5\dot{H}$.

Placé pendant un mois dans l'air sec, le minéral a perdu $0^{gr},0165$.

Chauffé à + 100 degrés pendant deux heures, le minéral a perdu $0^{gr},0020$.

A + 130 degrés pendant deux heures, la perte a été de $0^{gr},0770$.

Après cette perte d'eau, le minéral étant encore chaud est devenu fortement électrique; les cristaux s'attirent mutuellement; ils ont perdu de leur transparence en prenant un éclat nacré.

Après vingt-quatre heures d'exposition à l'air, la perte se réduit à $0^{gr},0270$.

Et après quarante-huit heures, elle se réduit à $0^{gr},0020$.

Chauffé à + 190 degrés pendant deux heures, le minéral a perdu $0^{gr},0820$.

Après quarante-huit heures d'exposition à l'air, le minéral a repris son poids primitif.

Chauffé à + 270 degrés pendant deux heures, le minéral a perdu $0^{gr},1010$.

Il cesse alors d'être transparent.

Après huit jours d'exposition à l'air, la perte se réduit à $0^{gr},0120$.

Et se maintient à ce chiffre pendant plusieurs jours.

Chauffé au rouge sombre, il perd $0^{gr},1280$, et ne reprend plus d'eau.

Au rouge vif, il perd $0^{gr},1330$.

La brewstérite commence à perdre de l'eau à une température d'environ + 130 degrés, elle s'électrise par la chaleur; on peut la chauffer jusqu'à 190 degrés et lui enlever 8,20 pour 100 d'eau sans lui faire perdre la propriété de reprendre cette eau par la simple exposition à l'air. A + 270 degrés, elle perd 10,10 pour 100 d'eau qu'elle ne reprend alors qu'en partie et avec lenteur.

Faujassite du Kaiserstuhl en cristaux octaèdres transparents.

$$\text{Formule : } (\dot{Ca}, \dot{Na}) + \dddot{Al} + 3\dddot{Si} + 9\dot{H}.$$

Après un séjour d'un mois dans l'air sec, 1 gramme du minéral a perdu $0^{gr},1500$.

Exposé à l'air libre, le minéral reprend en vingt-quatre

heures la presque totalité de son eau, et la perte se réduit à 0^{gr}, 0080.

Après quarante-huit heures, la perte du minéral se réduit à 0^{gr},0060.

Les jours suivants, la pesée du minéral présente de légères variations de 2 à 3 milligrammes, suivant que l'air est plus ou moins chargé d'humidité.

Parmi les fragments du minéral soumis à la dessiccation, on en remarque quelques-uns qui sont devenus laiteux et opaques, tandis que la plupart ont conservé leur transparence; ces grains opaques appartiennent à une autre substance, la christianite, qui se montre souvent interposée dans les cristaux de faujassite.

Chauffé à une température de + 50 à + 55 degrés pendant une heure, 1 gramme de faujassite a perdu 0^{gr},1520.

Chauffé entre + 60 et + 65 degrés pendant une heure, la perte s'est élevée à 0^{gr},1640.

Après trois jours d'exposition à l'air, la perte se réduit à 0^{gr},0020.

Chauffé de + 70 à + 75 degrés pendant une heure, le minéral a perdu 0^{gr},1950.

A + 100 degrés pendant une heure, la perte s'élève à 0^{gr},2040.

Après trois jours d'exposition à l'air, la perte se réduit à 0^{gr},0100.

Et après quelques semaines, à 0^{gr},0040.

Chauffé au rouge vif, le minéral perd 0^{gr},2702.

On voit par ces expériences que cette zéolithe, qui renferme une proportion considérable d'eau, possède à un haut degré la propriété hygroscopique.

Chabasie d'Islande.

En petits cristaux rhomboédriques associés à la levyne.

Formule : $\dot{C}a + \dddot{Al} + 3\dddot{Si} + 6\dot{H}$.

Placé pendant un mois dans l'air sec, 1 gramme de chabasie a perdu 0^{gr}, 0620.

Après cinq mois de séjour dans l'air sec, la perte s'élève à 0^{gr}, 0720.

Après vingt-quatre heures d'exposition à l'air libre, la perte se réduit à zéro.

Quarante-huit heures après, le minéral présente un excédant de poids de 0^{gr},0025.

Après plusieurs mois d'exposition à l'air libre, le minéral étant pesé de nouveau par un temps sec, l'excédant de poids n'est plus que de 0^{gr},0015.

Chauffé à + 100 degrés pendant une heure, le minéral a perdu 0^{gr},0275.

Chauffé pendant deux heures et demie à + 180 degrés, le minéral a perdu 0^{gr},1400.

Chauffé à + 230 degrés pendant une heure et demie, le minéral a perdu 0^{gr},1700.

Chauffé à la même température pendant quatre heures de plus, la perte s'est maintenue à 0^{gr}, 1700.

Chauffé à + 300 degrés pendant trois quarts d'heure, le minéral a perdu 0^{gr},1900.

Après vingt-quatre heures d'exposition à l'air, la perte se réduit à 0^{gr},0170.

Et trois jours après à zéro.

Chauffé au rouge sombre, le minéral perd 0^{gr}, 2100.

Il a perdu sa propriété hygroscopique.

Au rouge vif, il perd 0^{gr},2240.

Après cette calcination, il est boursouflé et partiellement fondu.

La chabasie de Rübendorfell, en Bohême, a présenté les mêmes propriétés que celle qui provient de l'Islande.

Un gramme de ce minéral en cristaux entiers de la grosseur d'un pois, étant introduit et posé dans un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités et ayant 16 centimètres de longueur sur 15 millimètres d'ouverture, a été chauffé pendant deux heures à + 300 degrés.

Cette opération lui a fait perdre une quantité d'eau s'élevant à 0gr,1900.

Exposée à l'air libre dans le tube resté ouvert, la matière a mis vingt-deux jours à revenir à son poids primitif, tandis que placée dans une capsule elle le reprenait en moins de quarante-huit heures. Ceci s'explique par la lenteur du renouvellement de l'air au fond du tube.

La chabasie perd ainsi, dans l'air sec, 7,20 pour 100 de son poids : elle commence à perdre de l'eau lorsqu'on l'expose à la température de + 100 degrés. On peut la chauffer jusqu'à + 300 degrés et lui enlever 19 pour 100 d'eau sur 22 pour 100 qu'elle en contient sans lui faire perdre la propriété hygroscopique. A cet état, elle est encore attaquable, à chaud, par l'acide chlorhydrique, en laissant déposer de la silice en flocons pulvérulents.

Phakolite d'Écosse.

Ce minéral, qui se présente en cristaux dodécaèdres formés de deux pyramides à six faces accolées base à base, est considéré par plusieurs minéralogistes comme constituant une simple variété de chabasie.

Un gramme du minéral placé dans l'air sec a perdu :

	gr
Au bout d'un mois......	0,0570
de deux mois....	0,0620
de trois mois....	0,0670
de six mois......	0,0700

et ce dernier chiffre s'est maintenu après un autre mois de séjour du minéral dans l'air sec.

Remis à l'air, le minéral a repris, en vingt-quatre heures, son poids primitif.

Deux jours après, il pèse $1^{gr},0030$.

Placé ensuite au-dessus d'un vase rempli d'eau et recouvert d'une cloche de verre, il s'est imprégné d'humidité, et au bout de quatre mois il a présenté une augmentation de poids de $0^{gr},1250$.

Exposé à l'air, il a perdu rapidement cette humidité, et a repris et conservé le poids de $1^{gr},0030$.

Chauffé à + 100 degrés pendant deux heures, le minéral a perdu $0^{gr},0370$.

Chauffé à + 210 degrés pendant deux heures, il a perdu $0^{gr},1570$.

Chauffé à + 290 degrés pendant deux heures, il a perdu $0^{gr},1800$.

Chauffé à + 360 degrés pendant deux heures, le minéral a perdu $0^{gr},1800$.

Après quarante-huit heures d'exposition à l'air, la perte s'est réduite à 0.

Chauffé au rouge naissant, il perd $0^{gr},1950$.

Après cinq jours d'exposition à l'air, la perte se réduit à $0^{gr},0300$, et se maintient à ce chiffre pendant plusieurs semaines.

Chauffé au rouge sombre, il perd $0^{gr},2220$.

Le minéral ne reprend plus d'eau.

Chauffé au rouge blanc, la perte totale est de $0^{gr},2280$.

La matière est fondue en émail bulleux et n'est plus attaquable par l'acide nitrique.

De même que la chabasie, la phakolite, exposée à l'air sec, perd 7 pour 100 de son poids : à la température de + 100 degrés, elle commence à perdre de l'eau; on peut la chauffer entre + 300 à + 400 degrés et lui faire perdre jusqu'à 19 pour 100 de l'eau qu'elle contient sans lui enlever la propriété hygroscopique.

Hydrolite (gmélinite) *de l'île de Chypre.*

En cristaux prismatiques à six pans bi-pyramidés blancs et à peu près opaques.

Les minéralogistes assignent à cette espèce la formule

$$3(\dot{Ca}, \dot{Na}) + 3\ddot{Al} + 8\dddot{Si} + 18\bar{H}.$$

Placé dans l'air sec, 1 gramme du minéral a perdu :

Au bout de quatre jours, $0^{gr},0400$;

Au bout de trente jours, $0^{gr},0600$.

Exposé à l'air, il reprend, en vingt-quatre heures, son poids primitif.

Chauffé à + 40 degrés pendant deux heures, le minéral a perdu $0^{gr},0420$.

Chauffé à + 46 degrés pendant quatre heures et demie, la perte s'élève à $0^{gr},0500$.

Chauffé à + 75 degrés pendant trois heures, le minéral perd $0^{gr},1120$.

Chauffé à + 100 degrés pendant une heure, le minéral perd $0^{gr},1320$.

Après vingt-quatre heures d'exposition à l'air, la perte se réduit à 0.

Chauffé de + 110 à + 120 degrés pendant deux heures, il perd $0^{gr},1720$.

Au bout de vingt-quatre heures, la perte se réduit à $0^{gr},0240$.

Après dix-huit jours, elle se réduit à 0,0130, et se maintient à ce chiffre.

Chauffé à + 150 degrés pendant deux heures, le minéral perd $0^{gr},1880$.

Au bout de vingt-quatre heures d'exposition à l'air, la perte se réduit à $0^{gr},0670$.

Au bout de huit jours, la perte se réduit à $0^{gr},0650$, et se maintient à ce chiffre.

Chauffé à + 230 degrés pendant deux heures, le minéral perd $0^{gr},2000$.

Au bout de vingt-quatre heures d'exposition à l'air, la perte se réduit à $0^{gr},1210$.

Un mois après, elle est réduite à $0^{gr},0890$, et se maintient à ce chiffre.

Chauffé au rouge, le minéral perd $0^{gr},2100$.

Chauffé au rouge vif, le minéral perd $0^{gr},2150$.

Les grains du minéral sont soudés entre eux.

Ainsi l'hydrolite placée dans l'air sec perd 6 pour 100 de son poids.

Elle commence à perdre de l'eau lorsqu'on l'expose à une température de + 40 degrés.

A 100 degrés, elle perd 13 pour 100 d'eau, qu'elle reprend rapidement lorsqu'on l'abandonne à l'air libre.

A + 230 degrés elle perd 20 pour 100 d'eau : cette perte se trouve réduite à 8,90 pour 100 après un mois d'exposition à l'air et paraît s'y maintenir indéfiniment; sa propriété hygroscopique est par conséquent altérée : elle la perd complétement à la chaleur rouge qui lui enlève 21,50 pour 100 d'eau.

L'hydrolite d'Islande placée pendant un mois dans l'air sec a perdu $0^{gr},0725$.

Au bout de six mois, la perte s'est élevée à $0^{gr},0930$.

Après quelques jours d'exposition à l'air, la perte s'est trouvée réduite à $0^{gr},0015$.

Christianite du Kaiserstuhl.

En petits cristaux groupés en rayons, transparents et incolores.

$$\text{Formule : } 3(\dot{Ca}, \dot{K}) + 3\dddot{Al} + 8\dddot{Si} + 15H.$$

Le minéral, placé pendant un mois dans l'air sec, a perdu $0^{gr},0800$.

Cette perte d'eau lui enlève sa transparence et le rend blanc laiteux.

Exposé à l'air pendant vingt-quatre heures, il a repris son poids primitif, sans retrouver sa transparence.

Chauffé à + 50 degrés pendant une heure, il a perdu $0^{gr},1230$.

Exposé à l'air pendant vingt-quatre heures, il reprend de l'eau et la perte se réduit à $0^{gr},0080$.

Le minéral est alors désagrégé et tombe en poussière : on reconnaît ainsi qu'il contient un mélange de quelques fragments de *faujassite* qui ont conservé leur transparence.

Chauffé à + 100 degrés pendant une heure, il perd $0^{gr},1360$; à + 150 degrés, la perte est de $0^{gr},1600$.

Après quatre jours d'exposition à l'air, la perte se réduit à $0^{gr},0080$.

Chauffé à + 160 degrés pendant une heure, il perd $0^{gr},1660$; à + 200 degrés pendant une heure, il perd $0^{gr},1760$; à + 250 degrés pendant une heure, il perd $0^{gr},1850$.

Exposé à l'air, le minéral reprend une partie de son poids ; la perte se réduit à $0^{gr},0900$.

Et se maintient à ce chiffre pendant plusieurs jours.

Chauffé au rouge sombre, il perd $0^{gr},1900$.

Exposé à l'air, il reprend une partie de son poids ; la perte se réduit à $0^{gr},1300$.

Et se maintient à ce chiffre pendant plusieurs jours.

Chauffé au rouge cerise, il perd en tout $0^{gr},1940$.

Cette proportion d'eau, qui n'est pas tout à fait en rapport avec la formule assignée à la christianite, doit être considérée comme étant un peu trop élevée par suite du mélange de *faujassite* que nous avons signalé : cette dernière espèce est fortement hydratée, comme nous l'avons vu plus haut, et sa présence doit par conséquent élever le chiffre indiquant la quantité d'eau contenue dans la christianite.

Analcime de l'île de Chypre.

En cristaux trapézoïdaux transparents.

Placé dans l'air sec ou dans l'air humide, le minéral conserve un poids à peu près invariable.

Un gramme d'analcime chauffé pendant deux heures à + 190 degrés a perdu $0^{gr},0030$.

Exposé à la même température pendant six heures, la perte s'est élevée à $0^{gr},0060$.

Chauffé à + 310 degrés pendant deux heures, il a perdu $0^{gr},0720$.

Après vingt-quatre heures d'exposition à l'air, la perte se maintient au même chiffre.

Chauffé au rouge sombre, le minéral perd en tout $0^{gr},0820$; au rouge blanc, $0^{gr},0820$.

La matière est alors complétement fondue en un verre limpide.

Dans ces expériences on voit que l'analcime ne perd pas d'eau lorsqu'on la place dans l'air sec et qu'elle n'en absorbe pas dans l'air humide.

Une température d'environ + 200 degrés ne lui fait perdre qu'une très-minime partie de son poids : une température de + 310 degrés lui enlève 7 pour 100 d'eau qu'elle ne reprend pas lorsqu'on l'expose à l'air libre. On s'explique du reste l'absence de propriétés hygroscopiques dans cette zéolithe, par la faible proportion d'eau qu'elle renferme et qui doit lui être unie par une forte affinité.

Lévyne d'Islande.

En cristaux incolores.

$$\text{Formule : } \dot{\text{Ca}} + \dddot{\text{Al}} + 2\dddot{\text{Si}} + 5\dot{\text{H}}.$$

Placé dans l'air sec pendant neuf mois, le minéral a perdu $0^{gr},0640$.

Le minéral a perdu sa transparence, et est devenu blanc.

Après vingt-quatre heures d'exposition à l'air, le minéral a repris un peu plus que son poids primitif : il pèse $1^{gr},0030$.

Placé dans l'air saturé d'humidité, il présente au bout d'un mois un excédant de poids de $0^{gr},0720$.

Exposé à l'air libre il reprend, dans l'espace de vingt-quatre heures, le poids de $1^{gr},0030$.

Chauffé pendant une heure à + 70 degrés, 1 gramme du minéral a perdu $0^{gr},0850$; à + 170 degrés la perte s'élève à $0^{gr}, 1250$; à + 225 degrés la perte s'élève à $0^{gr},1260$.

Après vingt-quatre heures d'exposition à l'air libre, la perte se réduit à zéro.

Chauffé à + 360 degrés, le minéral perd $0^{gr},1830$.

Sa propriété hygroscopique a disparu.

Chauffé au rouge sombre, il perd $0^{gr},1950$; chauffé au rouge vif, il perd $0^{gr},2100$.

La matière est boursouflée considérablement.

Chauffé au rouge blanc, le minéral fond en un verre bulleux, et la perte totale se maintient à $0^{gr},2100$.

La lévyne perd ainsi, dans l'air sec, 6,40 pour 100 de l'eau qu'elle contient, et la reprend rapidement à l'air libre. Elle absorbe dans l'air saturé d'humidité une notable proportion d'eau qu'elle perd ensuite spontanément lorsqu'on la replace à l'air libre.

Elle commence à perdre de l'eau quand on l'expose à une température de + 70 degrés et l'on peut la chauffer jusqu'à + 225 degrés, et lui enlever 12 à 13 pour 100 d'eau sans lui faire perdre sa propriété hygroscopique.

Scolézite d'Islande.

En masses cristallines bacillaires radiées.

$$\text{Formule :} \quad \dot{Ca} + \dddot{Al} + 2\dddot{Si} + 3\dot{H}.$$

Après un mois de séjour dans l'air sec, le minéral n'a rien perdu de son poids.

Chauffé à + 100 degrés pendant une heure, le minéral n'a rien perdu.

Chauffé à + 160 degrés pendant trois heures, il a perdu 0^{gr},0430.

A + 230 degrés pendant une heure et demie, la perte s'est élevée à 0^{gr},0460.

A + 300 degrés pendant deux heures, la perte s'est élevée à 0^{gr},0500.

Après vingt-quatre heures d'exposition à l'air, la perte se réduit à zéro.

Chauffé au rouge sombre, le minéral perd 0^{gr}, 1200.

Il a perdu la propriété de reprendre de l'eau.

Chauffé au rouge vif, il perd en tout 0^{gr}, 1390.

La matière est boursouflée et convertie en émail blanc.

La scolézite ne commence donc à perdre de l'eau qu'à une température supérieure à + 100 degrés. On peut la chauffer jusqu'à + 300 degrés et lui enlever 5 pour 100 d'eau sans lui faire perdre sa propriété hygroscopique.

Mésotype d'Auvergne.

En cristaux transparents.

Formule : $\dot{Na} + \dddot{Al} + 2\dddot{Si} + 2\dot{H}$.

La mésotype placée pendant plusieurs mois soit dans l'air sec, soit dans l'air humide, ne montre pas de variations sensibles dans son poids.

Chauffé à + 150 degrés pendant trois heures, le minéral a perdu 0^{gr},0050.

Chauffé à la même température pendant cinq heures de plus, la perte s'est maintenue au même chiffre.

Chauffé à + 240 degrés pendant deux heures, le minéral a perdu 0^{gr},0950.

Après ce dégagement d'eau, le minéral est devenu laiteux et opaque.

Après vingt-quatre heures d'exposition à l'air, la perte s'est trouvée réduite à 0^{gr},0200.

Au bout de quarante-huit heures, le minéral a repris un peu plus que son poids primitif; il pèse 1gr, 0065.

Ce poids se maintient invariable pendant plusieurs jours.

Chauffé à + 290 degrés pendant une heure et demie, le minéral perd 0gr,0960.

Après quarante-huit heures d'exposition à l'air, il a repris et même un peu dépassé son poids primitif; il pèse 1gr, 0030.

Chauffé au rouge sombre, le minéral perd 0gr,0970.

Après vingt-quatre heures d'exposition à l'air, la perte se réduit à 0gr, 0330; après six jours, à 0gr, 0260; après quinze jours, à 0gr,0220, et se maintient à ce dernier chiffre.

Chauffé au rouge vif, la perte totale est de 0gr, 0970.

Le minéral est alors vitrifié.

Un gramme de mésotype en cristaux entiers, transparents, étant placé au fond d'un tube de verre de 16 centimètres de longueur sur 15 millimètres d'ouverture, a été chauffé pendant trois heures à + 180 degrés, il a perdu seulement 0gr, 0020.

A + 240 degrés, il a commencé à dégager de faibles quantités d'eau; en maintenant cette température pendant six heures, la perte totale s'est élevée à 0gr, 0900.

Après cette perte d'eau, les cristaux étaient devenus blancs et opaques. Ces cristaux, étant laissés au fond du tube demeuré ouvert à l'une de ses extrémités, ont repris peu à peu leur poids primitif, dans un intervalle de sept jours, mais sans retrouver leur transparence; il se désagrégeaient sous une faible pression, et conservaient la propriété d'être décomposés par les acides en formant une gelée.

J'ai voulu rechercher si la mésotype devenue blanche et opaque, après avoir été exposée à la température de + 240 degrés qui lui fait perdre la presque totalité de son eau de combinaison et après avoir repris cette eau par la simple

exposition à l'air, exigerait le même degré de température pour reperdre cette eau.

Chauffée à + 100 degrés pendant deux heures, la matière a perdu $0^{gr},0010$; à + 160 degrés pendant deux heures, $0^{gr},0100$; à + 200 degrés pendant deux heures, $0^{gr},0420$; à + 200 degrés pendant trois heures de plus, $0^{gr},0500$; à + 240 degrés pendant deux heures, $0^{gr},0960$, et la matière exposée ensuite à l'air libre, a repris en vingt-quatre heures son poids primitif de 1 gramme.

Ces derniers essais montrent que la mésotype, après avoir perdu par la chaleur et repris à l'air son eau de combinaison, a subi dans son état moléculaire une modification qui lui permet de perdre cette eau à une température inférieure à celle qui était nécessaire pour la lui enlever lorsqu'elle était à son état naturel.

D'après ces expériences, la mésotype commence à perdre de l'eau à + 240 degrés. La température de + 290 degrés, qui lui fait perdre la presque totalité de l'eau qu'elle renferme, ne lui enlève pas la propriété de reprendre cette eau lorsqu'on l'expose à l'air libre. On peut même la chauffer jusqu'au rouge sombre, pendant quelques instants, sans détruire entièrement sa propriété hygroscopique.

Thompsonite (comptonite du Mittelgebirge).

En cristaux transparents.

Formule : $3(\dot{C}a, \dot{N}a) + 3\dddot{Al} + 4\dddot{Si} + 6\dot{H}$.

Placé dans l'air sec ou dans l'air saturé d'humidité, ce minéral ne subit que de très-faibles variations dans son poids.

---

(1) Dans un Mémoire intitulé : Recherches sur la composition des eaux silicifères de l'Islande (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIX, page 470), j'ai montré que l'expulsion de l'eau contenue dans la mésotype modifiait suffisamment la constitution moléculaire de ce minéral pour le rendre décomposable par un simple lavage à l'eau distillée qui lui enlève ainsi une notable proportion de la soude qu'il renferme.

Chauffé à + 180 degrés pendant une heure, le minéral a perdu $0^{gr},0410$.

Après quatre jours d'exposition à l'air, la perte se réduit à $0^{gr},0380$.

Chauffé à + 220 degrés pendant deux heures, le minéral a perdu $0^{gr},0520$.

A + 280 degrés pendant deux heures, la perte s'est élevée à $0^{gr},0610$.

Exposée à l'air libre, la matière n'a repris de l'eau qu'avec une extrême lenteur; au bout de quarante jours, la perte se trouve réduite à $0^{gr},0150$, et se maintient à ce chiffre.

Chauffée au rouge sombre, la thomsonite a perdu $0^{gr},1300$.

Au rouge vif, la perte est de $0^{gr},1330$.

Le minéral est alors fondu en un émail blanc.

On voit par ces expériences que la thomsonite ne reprend qu'en partie et avec lenteur la proportion d'eau que la chaleur lui a enlevée.

Les résultats que je viens d'exposer montrent :

1°. Que les minéraux de la famille des zéolithes, à l'exception d'une seule espèce (l'analcime), ont la propriété de perdre des quantités considérables et quelquefois la totalité de leur eau de combinaison, soit lorsqu'on les place dans une atmosphère complétement desséchée, soit lorsqu'on les expose à des degrés de température compris entre + 40 degrés centigrades et le rouge naissant.

2°. Après avoir subi la déshydratation partielle, les zéolithes peuvent reprendre, par la simple exposition à l'air libre, la totalité de l'eau qu'elles avaient perdue.

3°. La température à laquelle l'eau se dégage varie et ne doit pas dépasser certaines limites, selon chaque espèce, pour que la propriété hygroscopique du minéral se maintienne sans altération.

4°. La facilité avec laquelle la déshydratation s'effectue est à peu d'exceptions près en raison directe du nombre d'équivalents d'eau contenus dans le minéral.

Ces résultats me paraissent aussi confirmer l'opinion que les zéolithes, bien qu'elles se trouvent communément engagées dans les soufflures, les cavités ou les filons de certaines roches considérées comme étant d'origine volcanique ou plutonique, ont été formées par voie de dissolution aqueuse, et non par voie de fusion ignée à la manière des laves.

Comme conséquence de ce travail, je me propose de rechercher si la déshydration des minéraux peut s'effectuer dans des proportions constantes et qui correspondent à des degrés de température déterminés.

OBSERVATIONS SUR LA NOTE DE M. VERDET PUBLIÉE DANS LE NUMÉRO DU MOIS DE MAI DERNIER DE CES ANNALES;

PAR M. A. MASSON.

J'ai pu, grâce à l'obligeance de MM. les Rédacteurs, publier dans ces *Annales* un *extrait* de mon Mémoire sur l'induction; mais j'ai dû retrancher de mon travail primitif tous les développements historiques et critiques. C'est donc à tort que M. Verdet m'attribue certaines assertions inexactes. Par exemple :

1°. D'avoir reproduit sans le citer ses expériences sur les courants *voltaïques*.

A cela je ferai observer que le procédé que j'ai employé pour reconnaître l'existence et l'égalité des courants induits marchant en sens opposé, appartient à M. de la Rive, qui a parfaitement développé dans son Mémoire (1) toutes les précautions à prendre pour obtenir des résultats concluants.

Nous avons donc, M. Verdet et moi, employé dans un même but particulier un moyen indiqué et expérimenté par M. de la Rive.

J'avais cité dans mon Mémoire l'auteur du procédé que

(1) Recherches sur les propriétés des courants magnéto-électriques. (*Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève*, volume VIII. — *Bibliothèque universelle de Genève*, tome XIV, p. 134 et 366.

j'avais employé avec succès, tandis qu'il paraît avoir moins bien réussi à M. Verdet. Car nous lisons dans son Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIX, page 503) :

« J'ai toujours trouvé dans les deux éprouvettes un mé-
» lange explosif d'oxygène et d'hydrogène, mais les pro-
» portions relatives des deux gaz ont varié très-irrégulière-
» ment d'une expérience à l'autre, et n'ont d'ailleurs presque
» jamais été les mêmes dans les deux éprouvettes, de façon
» *qu'il m'a été impossible de vérifier par cette méthode*
» *si, comme il y a lieu de le penser*, d'après les considéra-
» tions développées par M. Henry, les deux courants suc-
» cessifs qui constituent le courant de deuxième ordre sont
» formés par des quantités égales d'électricité. »

Il y a donc sur ce premier point, entre les expériences de M. Verdet et les miennes, toute la différence du succès.

2°. Dans une partie de mon Mémoire, j'aurais reproduit simplement les expériences faites par M. Poggendorff avec l'appareil de Ruhmkorff.

M. Poggendorff, dans un travail important et spécial sur l'appareil de Ruhmkorff, consacre un chapitre à la description des expériences que cet appareil lui a permis de réaliser (1). M. Verdet a donné dans les *Annales* un extrait du travail de M. Poggendorff, publié en 1855. Si M. Verdet avait lu un Mémoire que j'ai adressé à la Société royale de Harlem en 1853, Mémoire qui a été couronné et imprimé par cette Société en 1854, il aurait reconnu que j'ai décrit et publié dans ce travail les expériences auxquelles il fait allusion et qui ont été postérieurement reproduites par M. Poggendorff.

Plusieurs physiciens ont étudié les courants induits à haute tension. J'ai pu, malgré le petit nombre de pages réservé à mon travail, énoncer leurs noms et leurs méthodes. J'ai cité M. Verdet, et si je n'ai pas cité M. Buff,

---

(1) *Annalen der Physik*, tome XCIV, page 289.

c'est que le physicien allemand a reproduit simplement les expériences de M. Verdet.

Je crois que M. Verdet se fait illusion lorsqu'il avance que les conclusions de son Mémoire sont identiques aux miennes. En effet, nous avons cherché, M. Verdet et moi, par des procédés très-différents, non pas des principes nouveaux, des phénomènes inconnus, mais la confirmation d'une proposition énoncée en tête de mon Mémoire. Or cette proposition, résultat d'opinions anciennes, accréditées dans la science depuis Henry, n'appartient pas plus à M. Verdet qu'à moi. De mes expériences, je conclus la vérité de la proposition qui, après le travail de M. Verdet, ne paraissait peut-être démontrée ni pour tous les physiciens ni pour lui-même. Nous lisons en effet à la page 393 de son Mémoire (1) :

Ne peut-on pas conclure (de ses expériences) :

1°. Que dans les deux décharges successives qui sont *censées* constituer la décharge induite, il circule la même quantité d'électricité : cette *hypothèse* est entièrement conforme au théorème de M. Wilhelm Weber ;

2°. Que l'existence de l'électricité et par suite la tendance à vaincre les mauvais conducteurs est plus grande dans la décharge directe que dans la décharge inverse?

Après ses expériences, M. Verdet *croit* donc encore comme tout le monde, et moi *j'affirme*.

Entre les conclusions de M. Verdet et les miennes, il y a toute la distance du doute à l'affirmation.

Je remercie M. Verdet de m'avoir fourni l'occasion de rectifier des expressions qu'il aurait pu d'ailleurs blâmer dans d'autres Mémoires que le mien. Je ne puis, en effet, laisser supposer que je regarde comme *simultanés, coexistants* (dans toute l'acception grammaticale des mots) des courants induits alternatifs produits par des roues dentées ou des appareils magnéto-électriques.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIV.

Je déclare donc formellement que je suis de l'avis de tous les physiciens et que je tiens pour parfaitement successifs les courants induits dont l'ensemble constitue un courant induit d'ordre supérieur.

Je me croyais vraiment à l'abri de toute fausse interprétation, parce que j'ai soutenu et défendu par des expériences (1) que des courants pouvaient coexister (dans toute l'acception grammaticale du mot), et que s'ils étaient opposés et égaux en intensité, leur effets dynamiques se neutralisaient complétement, tandis que la persistance de leurs effets statiques manifestait leur existence réelle (2).

SUR LES CYANURES ARGENTICO-ALCALINS;

PAR M. SAM. BAUP.

Sous la désignation de *cyanures argentico-alcalins*, j'entends ici le cyanure d'argent et de potassium dont on doit la connaissance à Ittner, le cyanure d'argent et de sodium non encore décrit, et de plus une combinaison particulière de ces sels.

Le cyanure d'argent et de potassium étant, comme on sait, très-employé dans les arts pour l'argenture et la gal-

(1) *Comptes rendus*, tome XXXVI, page 255 (1853); tome XXXVII, page 848 (1853).

(2) M. Masson voit entre ses travaux et les miens toute la distance du succès à l'insuccès, de l'affirmation au doute.

Je m'en remets sur ce point avec une entière confiance au jugement des physiciens qui voudront bien comparer mes anciens Mémoires avec le Mémoire récent de M. Masson.

Je laisserai aussi à M. Poggendorff le soin de faire valoir, s'il le juge convenable, ses droits à la priorité de l'explication des propriétés de l'appareil de Ruhmkorff. Toutefois je tiens à déclarer que ces droits me paraissent parfaitement fondés, même après la lecture du Mémoire de M. Masson *sur l'étincelle électrique* que la Société de Haarlem a couronné.

E. VERDET.

vanoplastie, il n'est pas sans intérêt d'en connaître exactement la composition et les caractères essentiels. On trouve dans le *Traité de Chimie* de Gmelin (1) des analyses de ce sel assez discordantes entre elles.

	Suivant Rammelsberg.	Suivant Glassford et Napier.	
		Sel *a*.	Sel *b*.
K.....	20,19	19,28	18,59
Ag.....	52,58	53,72	51,48
Cy.....	»	26,00	25,08
		99,00	95,15

Le sel *a* cristallise en tables hexagonales, le sel *b* en prismes rhomboïdaux; la perte considérable de ce dernier est attribuée à un équivalent d'eau. M. Bouilhet (2), qui a fait depuis des recherches sur la formation du cyanure d'argent et de potassium dans certains mélanges propres à argenter, admet aussi que le sel cristallisé en rhomboèdres contient de l'eau, et que celui qui cristallise en tables hexagonales n'en contient pas; c'est ce dernier seul qu'il a analysé.

Ayant fait quelques recherches sur ces sels dans un but industriel, j'ai eu l'occasion de m'assurer qu'on obtenait en effet quelquefois les deux espèces de sels observés par les chimistes cités; mais j'ai reconnu que l'un, le sel *a*, cristallisant en tables hexagonales, est le cyanure d'argent et de potassium normal qui se produit constamment seul quand on emploie des matières pures; tandis que l'autre, le sel *b*, qui cristallise en rhomboèdres, n'est point un hydrate, comme on le trouve indiqué dans les plus récents Traités de Chimie, mais une combinaison particulière qui s'y trouve accidentellement mélangée et dont je donnerai plus loin la composition.

---

(1) L. Gmelin, *Handbuch der Chemie*, dernière édition, t. IV, p. 425.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXIV, page 153. (1852.)

Cyanure d'argent et de potassium (KCy, AgCy).

Le degré de solubilité de ce sel a été donné trop faible par MM. Glassford et Napier (dans 8 parties d'eau), il n'en faut que 4,7 parties à 15 degrés et seulement 4 parties à 20 degrés pour le dissoudre ; sa solubilité augmente beaucoup avec la chaleur. Il se dissout encore dans 25 parties d'alcool à 85 centièmes et à la température de 20 degrés.

Il cristallise par refroidissement en lamelles disposées en feuilles de fougère; déposé plus lentement, on l'obtient en tables hexagonales transparentes, jamais en rhomboèdres.

Le cyanure d'argent et de potassium n'est point coloré par son exposition au soleil, comme l'ont avancé MM. Glassford et Napier; sa solution ne tache ni le papier, ni même la peau, comme c'est le cas avec la plupart des sels argentiques.

Le cyanure d'argent, obtenu en précipitant une solution de ce sel pur par l'acide azotique, est d'un blanc éclatant, et reste tel à son exposition au soleil, sec ou mouillé, malgré l'assertion contraire répétée dans les ouvrages de chimie. Il n'en serait plus de même, à la vérité, si l'oxacide employé à sa précipitation eût contenu de l'acide chlorhydrique; ou si le sel d'où il a été précipité n'avait pas été exempt de chlorures; ou encore si le cyanure d'argent avait été formé par de l'acide cyanhydrique dégagé au moyen de l'acide chlorhydrique, etc. Aussi l'inaltérabilité de ces sels à l'insolation fournit-elle un des caractères essentiels de leur pureté.

Le cyanure argentico-potassique est toujours anhydre. Pour en chasser les traces d'eau interposées entre les lamelles des cristaux, il suffit de broyer le sel et de l'exposer à une température un peu supérieure à 100 degrés avant de le soumettre à l'analyse :

I. 2 grammes de ce sel, décomposé par l'acide chlorhydrique, ont produit 1,437 de chlorure d'argent. La liqueur, provenant

de cette décomposition, soigneusement recueillie et évaporée, a fourni un résidu de chlorure de potassium qui a pesé 0,744.

II. 2 grammes, traités par l'acide azotique, ont donné 1,346 de cyanure argentique, équivalant à 54,24 pour 100 d'argent, et à 13,05 pour 100 de cyanogène, nombre qui doit être doublé (pour une égale quantité combinée au potassium), soit 26,10 p. 100.

III. 2 grammes, décomposés par l'azotate argentique, ont donné 2,685 de cyanure argentique, équivalant à 26,04 pour 100 de cyanogène.

IV. 2gr,120, traités par l'acide chlorhydrique, ont produit 1,524 de chlorure argentique. Le liquide, traité avec les précautions requises, par le chlorure de platine, a fourni 2,588 de chlorure platiné-potassique.

	I.	II.	III.	IV.
K......	19,54	»	»	19,57
Ag......	54,11	54,24	»	54,14
Cy......	»	26,10	26,04	»

C'est donc bien le cyanure d'argent et de potassium :

K......	39,2	19,68
Ag.	108,0	54,22
2 Cy. . ..	52,0	26,10
	199,2	100,00

ou

Ag Cy...	134,0	67,27
K Cy....	65,2	32,73
	199,2	100,00

Cyanure d'argent sodico-potassique.

C'est le sel *b* de MM. Glassford et Napier ou l'hydrate supposé du cyanure argentico-potassique.

Ce sel se dépose, de sa solution sursaturée avec le cyanure argentico-potassique, en cristaux granuleux rhomboïdaux, opaques; recristallisés, ils donnent des rhomboèdres ou des prismes courts rhomboïdaux, translucides et toujours anhydres.

Il se dissout dans 4,4 parties d'eau à 15 degrés, et dans 22 parties d'alcool $\frac{85}{100}$ à la température de 17 degrés.

Après avoir été broyé et desséché comme le sel précédent, il a donné à l'analyse, conduite de la même manière, les résultats suivants :

I. 2 grammes de sel, décomposé par l'acide chlorhydrique, ont produit 1,475 de chlorure argentique.

II $2^{gr},131$, traités de même, ont donné 1,569 de chlorure d'argent. Le liquide, traité par le chlorure de platine, a donné 1,993 de chlorure de platine et de potassium, équivalant à 15,04 pour 100 de potassium.

III. 2 grammes, décomposés par l'acide azotique, ont donné 1,377 de cyanure d'argent. Le liquide provenant de cette décomposition, évaporé et mis à cristalliser, a donné d'abord des cristaux d'azotate de potasse, et ensuite d'autres cristaux en moindre quantité; ces derniers ont été reconnus pour être de l'azotate de soude.

IV. 2 grammes, précipités par l'azotate argentique, ont produit 2,752 de cyanure d'argent.

V. 2 grammes ont été décomposés par l'acide chlorhydrique ; le liquide filtré et évaporé a donné un résidu de chlorure pesant 0,712.

On a déjà vu, par l'expérience III, que ce résidu ne consistait pas uniquement en sel de potasse, mais aussi en sel de soude. Pour déterminer la quantité de ce dernier, on a déduit le chlorure de potassium, 15,04 pour 100 (soit expérience II) du mélange des chlorures obtenus ; d'où il résulte que la proportion du chlorure de sodium contenu dans les 2 grammes de sel monte à ($0^{gr},712 - 0^{gr},5724 =$) $0^{gr},1396$, représentant 2,76 pour 100 de sodium.

K....	»	15,04	»	»	»
Na...	»	»	»	»	2,76
Ag...	54,54	55,45	55,49	»	»
Cy...	»	»	26,72	26,69	»

Le symbole de ce sel est par conséquent,

$$3(K\,Cy,\ Ag\,Cy) + Na\,Cy,\ Ag\,Cy,$$

et sa composition théorique :

3 K......	117,6	15,06
Na......	23,2	2,98
4 Ag......	432,0	55,33
8 Cy.....	208,0	26,63
	780,8	100,00

ou

$3\,K\,Ag\,Cy^2$.	597,6	76,54
$Na\,Ag\,Cy^2$.	183,2	23,46
	780,8	100,00

Ce n'est donc pas un hydrate de cyanure d'argent et de potassium, comme on l'avait admis jusqu'ici, mais une combinaison anhydre d'un équivalent de cyanure d'argent et de sodium, avec 3 équivalents de cyanure d'argent et de potassium ; ce sel n'offre pas seulement de l'intérêt par sa composition, mais surtout sous le rapport industriel par sa teneur un peu plus grande en argent que le sel potassique normal.

Le mélange inattendu d'un sel sodique aurait lieu de surprendre si l'on ne savait que, dans la préparation du cyanure de potassium, il a été reconnu avantageux d'ajouter du carbonate de potasse ($\frac{1}{2}$ équivalent) au ferrocyanure potassique ; or, on sait que les carbonates de potasse du commerce contiennent fréquemment une quantité plus ou moins grande de carbonate de soude qui, selon leur origine, peut s'y trouver naturellement ou y avoir été introduit frauduleusement.

Cyanure d'argent et de sodium (Na Cy, Ag Cy).

N'ayant trouvé nulle part ce sel indiqué, j'ai cru devoir le préparer et en déterminer la composition. Il peut être

formé au moyen du ferrocyanure de sodium qu'on fond avec un demi-équivalent de carbonate de soude, l'un et l'autre bien secs; on sature ensuite le cyanure de sodium obtenu par du cyanure d'argent.

La cristallisation de ce sel est ordinairement feuilletée; il est anhydre, soluble beaucoup plus à chaud qu'à froid; à 20 degrés il se dissout dans 5 parties d'eau, et dans 24 parties d'alcool à 85 centièmes à la même température. Du reste les principales propriétés du sel potassique se rapportent également à ce sel sodique.

I. $2^{gr},351$ de cyanure d'argent et de sodium, décomposés par l'acide chlorhydrique, ont produit 1,835 de chlorure argentique. Le liquide provenant de cette décomposition a fourni un résidu de 0,768 de chlorure sodique.

II. $2^{gr},104$, traités comme ci-dessus, ont donné 1,639 de chlorure argentique et 0,683 de chlorure de sodium.

III. $1^{gr},797$, décomposés par l'azotate d'argent, ont produit 2,648 de cyanure d'argent.

	I.	II.	III.		Théorie.	
Na....	12,92	12,85	»	Na....	23,2	12,66
Ag....	58,78	58,67	»	Ag....	108,0	58,96
Cy....	»	»	28,26	2Cy....	52,0	28,38
					183,2	100,00

ou

Na Cy.....	26,85
Ag Cy.....	73,15
	100,00

SUR UNE NOUVELLE THÉORIE CHIMIQUE;

Par M. A.-S. COUPER.

L'étude de la chimie doit avoir pour but l'établissement de la théorie de cette science; une théorie elle-même est un guide qui nous conduit dans les recherches chimiques. Il est donc de la plus grande importance de s'assurer si les théories actuellement admises par les chimistes suffisent pour l'explication des phénomènes chimiques, ou si elles sont au moins basées sur les vrais principes auxquels doivent se soumettre les recherches scientifiques.

Parmi les théories récemment développées, il en est une qui, en raison des nombreux avantages qu'elle paraît offrir, mérite une étude particulièrement approfondie; il nous a semblé d'ailleurs que la science ne pourrait qu'y gagner, soit que cet examen vienne apporter de nouvelles preuves en faveur de cette théorie, soit au contraire qu'il établisse son insuffisance et les dangers qu'elle présente pour les progrès de la science. Je veux parler de la théorie des types, telle qu'elle a été défendue par Gerhardt.

Ce système, remarquable en même temps par la largeur de sa conception et par le développement logique qu'il a reçu, a été combattu au point de vue de théories beaucoup moins satisfaisantes, basées sur une appréciation incomplète de certaines réactions chimiques. Il en est résulté que cette opposition, loin de diminuer la faveur avec laquelle le système unitaire avait été reçu, a plutôt contribué à le montrer sous un jour plus avantageux.

Quelque imposante que soit cette théorie, il n'en est que plus nécessaire de la soumettre à un sévère examen; car rien n'est nuisible, dans la recherche de la vérité, comme l'aveugle attachement aux idées reçues. Une croyance rationnelle exige l'épreuve préliminaire du doute.

Toute bonne théorie doit remplir deux conditions :

1°. Il faut qu'elle s'accorde avec l'expérience;

2°. Il n'est pas moins nécessaire qu'elle soit philosophiquement vraie.

J'admets que la théorie unitarienne s'accorde pour la plupart des cas avec l'expérience ou plutôt qu'elle n'est pas contredite par beaucoup des faits de la science.

Cependant les remarques suivantes feront voir que cette condition n'est remplie qu'en partie :

1°. Les peroxydes ne rentrent pas d'une manière bien satisfaisante dans les types;

2°. Le principe de double décomposition ne peut pas bien s'appliquer à la transformation de l'acide sulfurique anhydre en hydrate par l'action de 1 équivalent d'eau : la formule de ces deux corps étant, d'après Gerhardt, à l'état libre, $O\,SO^2$ et H^2O, combinés ils deviennent simplement, $S\,H^2\,O^4$.

La même remarque s'applique d'une manière semblable à l'acide carbonique.

Dans l'explication de ces faits, on ne retrouve plus la conséquence habituelle de Gerhardt. La densité de vapeur des acides anhydres de ces corps, étant la même à l'état de liberté et à l'état de combinaison, aurait dû l'empêcher d'en doubler la formule. Les types de Gerhardt étant essentiellement des types de double décomposition, cet exemple de simple combinaison directe diminue en quelque degré la valeur logique de cette théorie, qui est d'ailleurs si grande.

Cette exception une fois constatée, on peut admettre pour le reste la vérité empirique du système.

Il reste à examiner si elle remplit la condition non moins importante de ne pas se trouver en désaccord avec les principes philosophiques.

Ces principes demandent que la théorie puisse expliquer le plus grand nombre possible de faits, de la manière la plus simple.

En soumettant une théorie à cette épreuve, il faut examiner :

1°. Son étendue ;

2°. L'explication qu'elle donne des faits ;

3°. La manière dont elle donne cette explication.

Quant au premier point, la théorie unitaire met chaque combinaison chimique dans certains rapports de comparaison avec tous les autres. C'est là que se trouve en apparence son mérite. Cependant si nous approfondissons l'examen de cette théorie, nous trouverons que ce mérite même est fatal pour elle.

Le point de vue qu'elle prend pour ses comparaisons, est un point de vue essentiellement pernicieux.

Pour le second point, elle n'explique pas les faits du tout, de sorte que la condition la plus importante n'est pas remplie.

La deuxième condition n'étant pas remplie, la troisième ne l'est pas davantage.

Comment se fait-il que la théorie de Gerhardt ne réponde pas, sur ces points essentiels, aux exigences de la philosophie ?

C'est parce qu'elle est basée sur un principe ancien mais vicieux, qui a autrefois retardé la science pendant des siècles.

Elle prend pour point de départ une généralisation dont elle déduit ensuite tous les cas particuliers. Mais ce n'est pas dans un travail chimique qu'il est possible d'entreprendre une discussion purement métaphysique, quoique la théorie de Gerhardt ne puisse être combattue efficacement que par des raisons métaphysiques, puisqu'elle ne peut être mise en avant qu'en renversant un principe général des recherches scientifiques.

La généralisation qui fait le fond du système de Gerhardt n'a pas même le mérite d'être représentée par un type ayant une existence connue. $n\,O\,\frac{H}{H}$, dont il dérive tous les

composés chimiques, étant lui-même indéfini, ne peut être contenu dans aucun corps défini. Cependant on a le droit de demander à un type de fournir en lui-même au moins un exemple de ce qu'il est censé représenter. Or la portion *n* du type représente l'idée de multiples indéfinis de $O\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$, et non-seulement il n'existe pas de multiples de $O\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$ en série indéfinie, mais on n'a pas même prouvé l'existence d'un seul de ces multiples.

La perfection ou l'imperfection du type qui doit représenter l'idée générale, est toutefois d'une importance relativement inférieure. C'est le principe même de la généralisation qui est essentiellement pernicieux.

Si ce principe était appliqué à la vie ordinaire, on le trouverait tout simplement absurde. Supposez, par exemple, que quelqu'un veuille systématiser la réunion des lettres en mots formant un livre. S'il commençait par dire qu'il a découvert un certain mot pouvant servir de type, duquel tous les autres peuvent se dériver par substitution et par double décomposition, que par ces moyens on peut former non-seulement des mots nouveaux, mais des livres en quantité presque infinie, que ce mot forme ainsi un admirable point de comparaison pour tous les autres, que dans tout cela il n'y a que quelques difficultés peu nombreuses pouvant être ingénieusement tournées, cet homme établirait certainement une vérité expérimentale. Cependant, en même temps, sa méthode, jugée à la lumière du sens commun, serait une absurdité. Or un principe condamné par le sens commun est philosophiquement faux et ne peut être qu'une erreur scientifique.

Supposez que le livre pris pour base du système dont nous venons de parler, soit un livre allemand, où tous les mots sont composés au moins de deux lettres : même dans

cette langue il serait ridicule de considérer les mots comme résultant de séries de doubles décompositions.

La méthode sûre et infaillible d'arriver à toute espèce de vérité est toujours la même. Elle consiste en particulier à mettre de côté toute généralisation, à remonter aux premiers principes, et à prendre ceux-ci pour seuls guides de l'esprit. Ceci est vrai pour les affaires ordinaires, et tout autant pour la science.

Pour étudier la structure des mots, il faut remonter aux éléments indécomposables des mots, aux lettres, et se rendre compte soigneusement de leurs propriétés.

Celles-ci une fois établies, la composition de tout mot possible est expliquée.

Il serait utile de rappeler la nécessité de suivre, en chimie, la même marche que dans tout autre genre de recherche de la vérité; car c'est en oubliant cette nécessité, qu'on a défendu, en chimie, des théories fausses et vacillantes, et qu'on a tant de fois marché dans une mauvaise voie.

En mathématiques, le point de départ ne se trouve pas dans des généralisations, mais dans des axiomes. En métaphysique, Descartes a montré le chemin du progrès en continuant son analyse jusqu'à ce qu'il crut avoir atteint des éléments derniers, au delà desquels il lui était impossible d'aller, en étudiant ensuite leurs forces et leurs propriétés, et en procédant enfin par synthèse. C'est le triomphe de cette méthode qui a régénéré la science et la philosophie.

D'un autre côté, voyez où Gerhardt est conduit par sa généralisation d'une première généralisation de Williamson : il arrive nécessairement à un fait que son esprit logique lui a clairement montré ; il renonce à expliquer la constitution des corps d'après leur composition et leurs propriétés inhérentes, et croit nécessaire de restreindre la chimie à un arrangement systématique des corps d'après leurs décompositions, niant même la possibilité de comprendre leur constitution moléculaire. Une semblable ma-

nière de voir peut-elle tendre à l'avancement de la science? et ne serait-il pas raisonnable devant un pareil *veto*, de renoncer complétement aux études chimiques?

Ces réflexions conduisent naturellement à rechercher une théorie répondant mieux aux justes exigences de la raison. Il en est une, appuyée encore par beaucoup de chimistes distingués, que nous ne pouvons pas passer sous silence. C'est celle qui regarde certains composés de la chimie organique comme analogues aux corps simples de la chimie minérale, et jouant le même rôle qu'eux. Ces corps sont appelés *radicaux*, et on en admet l'existence dans tous les composés organiques.

Il se lie à cette théorie une doctrine, qui regarde beaucoup de combinaisons comme copulées ou conjuguées par addition.

Il est impossible d'entrer ici dans une critique détaillée de cette théorie. Je dois me borner à faire remarquer qu'elle n'est pas seulement une manière de parler inutile, mais qu'elle nuit encore à la science en tendant à arrêter l'analyse scientifique par l'idée que ces quasi-éléments renferment quelque force dernière inconnue, qu'il est impossible d'expliquer.

En donnant le caractère d'éléments, de forces dernières à des corps qu'on sait n'être rien moins que cela, elle arrête les recherches au point même dont on demande l'explication.

La science réclame une stricte fidélité à un principe directement opposé à cette manière de voir. Ce principe, sans lequel les recherches scientifiques ne peuvent pas faire un pas, c'est qu'un tout est simplement un dérivé de ses parties.

Comme conséquence, il en résulte qu'il est absolument nécessaire pour l'unité de la science et pour le progrès des recherches de considérer ces corps qu'on a appelé *radicaux*, comme dérivés et comme ne renfermant aucune force der-

nière cachée, et d'admettre que leurs propriétés sont une conséquence directe des propriétés individuelles des éléments qui les composent.

La doctrine des corps conjugués par addition n'est pas un progrès sur celle que nous venons de considérer. Cette doctrine adopte le simple expédient de diviser, lorsque c'est possible, certains composés en deux portions imaginaires, dont l'une ou bien toutes deux sont des corps déjà connus. Elle déclare ensuite que ces deux corps se trouvent unis dans le composé en question. Mais elle ne s'inquiète pas de savoir comment elles sont unies ou quelle force les lie. Cette explication n'est-elle pas arbitraire? Nous apprend-elle quelque chose? Est-ce là de la science?

Il me sera permis maintenant de faire valoir quelques considérations relatives à une théorie plus rationnelle des combinaisons chimiques.

Comme tout dépend de la méthode de recherche employée, il est avant tout nécessaire d'en trouver une dans laquelle nous puissions avoir confiance. Si la méthode est bonne et si elle est appliquée consciencieusement, nous pouvons en attendre des résultats certains et satisfaisants. Si au contraire elle est vicieuse, nous ne pouvons attendre qu'un mauvais résultat. Heureusement, il n'est pas difficile de trouver une bonne méthode, qui ne présente pas de difficultés dans son application.

Le principe qui doit guider toutes les recherches est dans tous les cas le même. C'est celui d'analyser jusqu'à ce qu'il soit impossible d'atteindre des éléments plus simples, et d'étudier ces éléments dans leurs propriétés et leurs forces. Les forces et les propriétés des éléments étant toutes connues, il sera possible alors de connaître la constitution des combinaisons produites par leur synthèse.

Il est donc nécessaire, dans les recherches chimiques, pour s'assurer des propriétés et des fonctions des différents éléments :

1°. De considérer la chimie comme formant un ensemble unique.

2°. D'étudier tous les composés connus et de se rendre compte du caractère, des fonctions et des propriétés de chaque élément, dans chaque composé, sous tous les points de vue et dans toutes les conditions différentes.

C'est par la comparaison des différents corps entre eux que nous pouvons reconnaître le rôle que joue chaque élément séparément.

3°. De rechercher les principes généraux communs à tous les éléments, en prenant note des propriétés spéciales de chacun d'eux.

Cette méthode est essentiellement différente de celle où une classe de corps est choisie pour restreindre nos idées sur les propriétés des autres corps, et où celles seulement reconnues dans les premiers sont accordées aux derniers.

Je vais maintenant chercher comment l'application plus complète de cette méthode conduit au développement d'une théorie rationnelle de la chimie.

On a trouvé qu'il existe un trait saillant, une propriété commune à tous les éléments. On a appelé cette propriété *affinité chimique*. Elle se présente de deux manières différentes :

1°. Elle peut s'exercer comme affinité élective;

2°. Elle peut s'exercer comme affinité de degré.

L'affinité élective est l'affinité que les éléments montrent les uns pour les autres : ainsi le carbone pour l'oxygène, pour le chlore, pour l'hydrogène, etc.

L'affinité de degré est l'affinité qui s'exerce entre deux éléments en proportions multiples; ce sont des limites de combinaison. Par exemple C^2O^2 et C^2O^4 sont les degrés de l'affinité du carbone pour l'hydrogène. On peut appeler, C^2O^2 premier degré, et C^2O^4 second degré, et comme on ne connaît pas, pour le carbone, de degré plus élevé, affinité dernière ou limite de combinaison. L'affinité de degré,

pour un élément, peut n'avoir qu'un degré. Cependant elle peut en avoir et en a généralement plus d'un.

C'est donc là une propriété inhérente aux éléments, qui leur est commune à tous, et dont la suppression entraînerait la destruction du caractère chimique de l'élément; elle marque à chaque élément sa place dans un corps composé.

Il faut une propriété de ce genre pour former la base d'un système; elle resterait encore suffisante pour cela, quand bien même on découvrirait, ce que les chimistes n'ont pas le droit de regarder comme impossible, que les éléments eux-mêmes sont des corps composés; car dans ce cas, sans aucun doute, on se trouverait encore dans la nécessité d'adopter le principe de l'affinité ou du moins quelque chose d'équivalent, comme base de l'explication des combinaisons chimiques.

Pour le moment toutefois, il est impossible de remonter à des éléments plus simples. Il est donc nécessaire provisoirement de partir des affinités et des propriétés découvertes dans les éléments, pour arriver à la théorie de leurs combinaisons.

Comme application de cette méthode, considérons maintenant le seul élément carbone. Ce corps possède deux caractères qui le distinguent particulièrement :

1°. Il entre en combinaison avec des nombres égaux d'équivalents d'hydrogène, de chlore, d'oxygène, de soufre, etc.

2°. Il entre en combinaison avec lui-même.

Dans mon opinion, ces deux propriétés suffisent pour expliquer tout ce que la chimie organique présente de caractéristique; c'est ce que je démontrerai plus loin.

La seconde de ces propriétés est, je crois, signalée ici pour la première fois.

On peut demander de prouver que ce soit là une propriété du carbone. Ce qui suit va le démontrer. Quel est le lien qui tient ensemble les composés de 4, 6, 8, 10,

12, etc., molécules de carbone et d'un pareil nombre d'équivalents d'hydrogène, d'oxygène, etc.? On peut enlever de ces composés tout l'hydrogène et tout l'oxygène peut-être, et le remplacer par autant d'équivalents de chlore, etc. C'est donc le carbone qui est uni au carbone. De plus, il est évident que ce n'est pas l'hydrogène qui sert de lien dans les combinaisons, car on a

$$C^2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}, \qquad C^2\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\},\\\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\},\end{matrix}\right. \qquad C^2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Ici les 4 molécules d'hydrogène ne sont pas liées ensemble par une affinité mutuelle, car chaque élément d'hydrogène peut être remplacé par un élément de chlore, en commençant par le premier et finissant par le dernier. Les atomes d'oxygène sont, au contraire, unis par paires (c'est ce qui sera plus complétement développé plus bas), et on ne peut remplacer que 2 molécules d'oxygène par 2 de chlore.

Ainsi

$$C^2\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\},\\\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\},\end{matrix}\right. \qquad C^2\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\},\\\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\},\end{matrix}\right. \qquad C^2\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\},\\\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}.\end{matrix}\right.$$

Il en est de même pour les corps qui renferment des multiples de C^2 unis avec de l'hydrogène, etc.

Prenons l'inverse de ce raisonnement. Si les 4 atomes d'hydrogène étaient unis ensemble, nous aurions le droit d'attendre la formation de corps tels que

$$H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}, \qquad H^4\left\{\begin{matrix}Br\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}, \qquad H^4\left\{\begin{matrix}Br\\Br\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}, \qquad H^4\left\{\begin{matrix}Br\\Br\\Br\\Cl\end{matrix}\right\},$$

ou bien pour des corps tels que C^4H^4, C^6H^6, C^8H^8, on

s'attendrait naturellement à voir le carbone remplacé par du chlore et à trouver des corps tels que H^4Cl^4, H^6Cl^6, H^8Cl^8, etc.

Non-seulement ces corps sont inconnus, mais on pourrait encore étudier toute l'histoire de l'hydrogène sans trouver un seul exemple en faveur de l'opinion qu'il aurait quelque affinité pour lui-même, lorsqu'il est combiné avec un autre élément.

On peut remarquer aussi que le carbone reste chimiquement combiné avec lui-même, pendant que peut-être huit atomes d'hydrogène sont remplacés par huit atomes de chlore, comme dans la naphtaline.

La transformation de l'alcool $C^4 \begin{matrix} O - OH \\ H^5 \end{matrix}$ et du carbure d'hydrogène C^4H^6 en chlorure de carbone C^4Cl^6, sont des faits analogues.

Ainsi que tous les nombreux exemples de substitution de chlore, les faits précédents prouvent, sans qu'il soit possible de conserver aucun doute, que le carbone s'unit chimiquement avec le carbone, et cela de la manière la plus stable. Cette affinité, l'une des plus énergiques parmi celles que montre le carbone, n'est peut-être inférieure qu'à celle qu'il a pour l'oxygène.

Un autre trait saillant de l'affinité du carbone est le suivant : il se combine par degrés pairs. Ainsi on a C^2O^2 et C^2O^4, — C^4H^4 et C^4H^6, — C^6H^6 et C^6H^8, — C^8H^8 et C^8H^{10} etc. Ces derniers composés, en particulier, prouvent évidemment que le carbone se combine avec des nombres pairs d'atomes.

Cette propriété devient encore plus évidente lorsque nous comparons les corps C^4H^4 et C^4H^5Cl, ou $C^4 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ H \\ H^4 \end{matrix} \right\}$, etc.

On pourrait ajouter bien d'autres preuves en sa faveur,

tandis qu'il n'y a point de faits en contradiction avec elle. Il résulte de là qu'il doit être impossible d'isoler un composé de la forme C^2H^3 ou C^4H^5, etc.

Le carbone ne se combinant qu'en deux degrés différents et chaque fois par deux atomes (fait que l'on peut vérifier aisément dans toute la chimie organique), cette propriété fondamentale de l'élément peut légitimement fournir deux grands types pour toutes les combinaisons dans lesquelles il entre.

Le premier type sera $n\,C^2M^4$, et le second $n\,C^2M^4 - m\,M^2$, où m est un nombre moindre que n.

Les alcools de la forme éthylique, leurs éthers, les acides gras, etc., rentrent dans le premier type.

Ainsi l'esprit-de-bois a pour formule

$$C^2 \left\{ \begin{matrix} O - OH \\ H^3 \end{matrix} \right\},$$

et l'alcool

$$\begin{matrix} C^2 \left\{ \begin{matrix} O - OH \\ H^2 \end{matrix} \right\} \\ | \\ C^2 - H^3. \end{matrix}$$

On remarquera que, dans ces exemples, la puissance de combinaison de chaque double atome de carbone est de 4; c'est là la dernière limite de combinaison du carbone dans tous les corps obtenus jusqu'à ce jour.

Le dernier exemple montre dans le carbone un même pouvoir de combinaison; car, en déduisant du pouvoir de combinaison de chacun des deux doubles atomes de carbone trois forces employées par l'hydrogène et l'oxygène qui leur sont combinés, il reste encore libre une force qui s'exerce dans l'union des deux doubles atomes l'un avec l'autre; il en résulte que

$$\begin{matrix} C^2 - H^3 \\ | \\ C^2 - H^3, \end{matrix}$$

ou, ce qui revient au même,

$$\begin{array}{l} C^2 - O - OH \\ \mid \diagdown H^2 \\ C^2 - H^3, \end{array}$$

appartient au type nC^2M^4.

On peut considérer les propriétés inhérentes des éléments comme divisant les corps en primaires, secondaires, tertiaires, etc.; c'est ce qu'on peut appeler les divers degrés de complication. Ainsi C^4H^6 est un composé primaire, c'est-à-dire qu'il appartient au premier degré de complication. Mais $C^4\begin{smallmatrix} O - OH \\ H^5 \end{smallmatrix}$ est un composé secondaire ou appartient au second degré de complication. C^2O^2 et C^2O^4 sont primaires, tandis que $C^2O^4 - O^2H^2$ et $C^2O^4 - O^2K^2$ sont secondaires.

Une combinaison primaire est donc composée de nC^2 uni à nM^4 ou à $nM^4 - mM^2$, de telle sorte que le pouvoir de combinaison du complément (nM^4), soit virtuellement, soit actuellement, ne dépasse pas celui de nC^2.

Les combinaisons secondaires sont celles où le pouvoir de combinaison du complément, au lieu de se porter entièrement sur nC^2, s'étend encore sur un ou plusieurs autres éléments.

Il existe de même des combinaisons tertiaires, etc.

Ces degrés de complication devraient à la rigueur être subdivisés. Toutefois je ne crois pas nécessaire, pour le moment, d'entrer dans ces détails.

On comprendra maintenant comment un alcool appartient au type nC^2M^4, ainsi qu'un éther libre; par exemple,

$$\begin{array}{l} C^2 - \left\{ \begin{array}{ll} O & - O \\ H^2 & H^2 \end{array} \right\} C^2 \\ \mid \qquad\qquad\qquad\quad \mid \\ C^2 - H^3 \quad H^3 - C^2 \end{array}$$

et que tous deux sont des composés secondaires.

Les combinaisons secondaires, c'est-à-dire les corps ap-

partenant au second degré de complication, prennent naissance (on le comprendra en partant du principe qui forme la base de la théorie rationnelle), en vertu d'une propriété appartenant à un ou plusieurs des éléments combinés avec le carbone.

Dans les exemples précédents, c'est une certaine propriété de l'oxygène qui est cause de la complication du corps. Cette propriété consiste dans l'affinité qu'une molécule d'oxygène en combinaison exerce toujours sur une seconde molécule d'oxygène elle-même combinée. Cette affinité est modifiée par l'état (électrique?) des éléments auxquels les deux atomes sont liés.

Il résulte de là que, dans les composés organiques, les atomes d'oxygène vont toujours par deux.

Par exemple, le pouvoir de combinaison de l'oxygène étant 2, quand 2 molécules de $\begin{matrix} C^2 \left\{ \begin{matrix} O \\ H^2 \end{matrix} \right. \\ | \\ C^2 - H^3 \end{matrix}$ sont mises en liberté, l'affinité non satisfaite de l'oxygène produit immédiatement l'union de ces molécules. On a déjà vu la cause de l'union de deux molécules de C^2H^3. Dans ce dernier cas, l'union des molécules est due à une propriété du carbone, et dans le premier à une propriété de l'oxygène.

Les vues émises ici sur la nature et les fonctions de l'oxygène sont, j'en suis convaincu, seules conformes aux réactions dans lesquelles les propriétés de ce corps sont en jeu.

Par exemple, on fait arriver la vapeur d'acide sulfurique anhydre dans de l'éther anhydre. Voici quelle sera la réaction : $S^2 \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ O^2 \end{matrix} \right\}$ étant mis en présence de $C^4 \left\{ \begin{matrix} O - O \\ H^5 \quad H^5 \end{matrix} \right\} C^4$, les deux atomes d'oxygène de l'acide sulfurique et les deux atomes d'oxygène de l'éther se trouvant dans un état (peut-être électrique) différent, les affinités mutuelles des atomes d'oxygène d'un même corps s'affaiblissent, et ils

s'unissent aux atomes (électriquement?) différents d'oxygène de l'autre composé.

La même chose se passe naturellement entre les acides et les bases. L'oxygène d'un acide s'unit avec l'oxygène (électriquement?) différent de l'eau. L'oxygène de la base, en vertu du même principe, s'unit avec l'oxygène (électriquement?) différent de l'eau.

On remarquera : 1° que l'oxygène de l'eau contenue dans un acide ne pourra être chassé que par celui d'une base;

2°. Que ce n'est pas le métal de la base qui prend la place de l'hydrogène de l'acide hydraté; car si cela avait lieu, l'affinité de l'oxygène combiné au métal, ainsi que celle de l'oxygène de l'acide, serait plus grande pour l'oxygène de l'eau que l'affinité de l'hydrogène pour ce même oxygène. Mais il n'en est pas ainsi; bien au contraire, si un atome d'hydrogène est enlevé à l'acide hydraté ou à une base hydratée, il est universellement accompagné d'un atome d'oxygène. Il est donc évident que l'affinité entre les atomes d'oxygène positif et négatif est moindre que celle qu'ils ont pour l'élément qui forme avec eux un composé primaire.

Il résulte de tout ceci, qu'il est impossible de doubler l'équivalent de l'oxygène, si l'on veut que les équivalents chimiques ne se trouvent en contradiction avec aucune vérité chimique, avec aucun trait essentiel de la physionomie propre d'un élément.

Le carbone diffère complétement sous ce rapport de l'oxygène. On ne connaît pas de réaction où C^2 soit divisé en deux parties. Il faut donc, pour être conséquent, écrire avec Gerhardt C^2 simplement C, en portant à 12 l'équivalent du carbone. C'est cette valeur du poids atomique que nous admettrons dans le reste de ce travail.

Le soufre, le sélénium, etc., étant des corps qui offrent des propriétés semblables à celles de l'oxygène et non à

celles du carbone, il sera nécessaire de conserver les équivalents généralement admis.

J'ai montré maintenant comment l'alcool $C^2H^6O^2$, l'éther et le carbure d'hydrogène C^2H^6, appartiennent au type nCM^4. Les phénomènes qui conduisent à cette manière de voir sur la constitution de ces corps ont une conséquence semblable pour les autres alcools, les glycols, les acides, les éthers de cette série.

Le propylglycol est

$$\left.\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} O - OH \\ H^2 \end{array}\right. \\ | \\ C - H^2 \\ | \\ C - H^3 \end{array}\right\}.$$

On remarquera que l'atome de carbone situé entre deux autres, étant chimiquement combiné avec chacun d'eux, son pouvoir de combinaison est réduit à 2 pour l'hydrogène, l'oxygène, etc. Une des forces de combinaison s'exerce sur un élément de carbone d'un côté, et une seconde sur un élément de carbone de l'autre.

Les composés primaires devraient être à la rigueur eux-mêmes énumérés dans un ordre progressif de complication.

Le type nCM^4 devient alors en réalité le type CM^4. Mais cette énumération ne paraît pas avoir une grande utilité pratique, et il est peut-être préférable de désigner le type d'une manière indéterminée en ajoutant n au vrai type CM^4.

L'alcool butylique est de même représenté par

$$\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} O-OH \\ H^2 \end{array}\right. \\ | \\ C - H^2 \\ | \\ C - H^2 \\ | \\ C - H^3 \end{array}$$

et ainsi de suite en parcourant toute la série de ces alcools.

La constitution des éthers n'est pas moins évidente.

$$\begin{array}{l}
C\left\{\begin{array}{l} O \\ H^2 \end{array}\right. - \left.\begin{array}{l} O \\ H^2 \end{array}\right\}C \\
\;| \qquad\qquad\qquad\quad\; | \\
C-H^2 \qquad\quad H^3-C \\
\;| \\
C-H^2 \\
\;| \\
C-H^3
\end{array}$$

représentera l'éther mixte butyléthylique.

L'acide formique sera..... $C\left\{\begin{array}{l} O - OH \\ O^2 \\ H \end{array}\right\}$;

L'acide acétique......... $\left.\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} O - OH \\ O^2 \end{array}\right. \\ \;| \\ C - H^3 \end{array}\right\}$;

L'acide propionique...... $\left.\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} O - OH \\ O^2 \end{array}\right. \\ \;| \\ C - H^2 \\ \;| \\ C - H^3 \end{array}\right\}$.

On peut écrire le glycol ainsi

$$\left.\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} O - OH \\ H^2 \end{array}\right. \\ \;| \\ C\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ O - OH \end{array}\right. \end{array}\right\},$$

et l'acide oxalique

$$\left.\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} O - OH \\ O^2 \end{array}\right. \\ \;| \\ C\left\{\begin{array}{l} O^2 \\ O - OH \end{array}\right. \end{array}\right\}.$$

Relativement aux acides, il sera peut-être permis d'émettre la supposition que les molécules possèdent deux pôles, et que la molécule d'oxygène située auprès de l'un des pôles (ou peut-être des deux) et dans le voisinage des deux molécules d'oxygène liées ensemble et ne donnant pas lieu

à la formation d'un composé secondaire, que cet oxygène, dis-je, se trouve dans un état tel, qu'il possède une grande affinité pour l'oxygène basique.

L'analogie avec les pôles électriques exige peut-être que tout l'oxygène soit placé d'un côté de la molécule. Il vaudrait mieux, dans ce cas, représenter l'acide oxalique par

$$\left.\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} O^2 \\ O^2 \end{array}\right. \\ \vert \\ C\left\{\begin{array}{l} O - OH \\ O - OH \end{array}\right. \end{array}\right\}.$$

Quoiqu'il en soit, la méthode rationnelle d'analyse prouve que c'est une loi que, dans les acides du type $n\mathrm{CM}^4$ la présence de deux atomes d'oxygène liés ensemble de manière à former une partie primaire de la même molécule, et situés dans le voisinage de l'oxygène négatif, est nécessaire pour produire dans cet oxygène l'état négatif où il se trouve.

Ceci n'est qu'un cas particulier d'un fait plus général, car il résulte de ce qu'en général l'état électropositif ou électronégatif des éléments modifie ou entraîne l'état électropositif ou électronégatif des éléments combinés avec eux, et réciproquement.

Cette loi diffère de l'hypothèse électrique que les chimistes ont défendue autrefois, mais qui n'a jamais pu recevoir une application complète à leurs vues sur la chimie organique.

Celle au contraire que j'énonce ici s'accorde parfaitement avec la théorie que je défends, et s'en déduit d'une manière simple.

Mais revenons aux formules des combinaisons les plus importantes.

La glycérine est représentée par

$$\left(\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} O - OH \\ O - OH \\ H \end{array}\right. \\ \;| \\ C \;\; H^2 \\ \;| \\ C\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ O - OH \end{array}\right. \end{array}\right),$$

et l'acide glycérique par

$$\left(\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} H \\ O - OH \\ O - OH \end{array}\right. \\ \;| \\ C \;\; H^2 \\ \;| \\ C\left\{\begin{array}{l} O^2 \\ O - OH \end{array}\right. \end{array}\right).$$

La glycose est peut-être trop mal étudiée pour qu'on puisse déterminer définitivement sa formule. Mais en prenant l'acide mucique et l'acide saccharique comme points de départ, ces trois corps peuvent être provisoirement représentés par

$$\text{Les acides..}\left(\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} H \\ O - OH \\ H \end{array}\right. \\ \;| \\ C\left\{\begin{array}{l} O - OH \\ H \end{array}\right. \\ \;| \\ C\left\{\begin{array}{l} O - OH \\ H \end{array}\right. \\ \;| \qquad O \\ C \diagdown O^2 \\ \;| \;\; \diagup \\ C \diagdown O^2 \\ \;| \;\; \diagup \\ C\left\{\begin{array}{l} O - OH \\ O - OH \end{array}\right. \end{array}\right) \qquad \text{La glycose..}\left(\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} H \\ O - OH \\ H \end{array}\right. \\ \;| \\ C\left\{\begin{array}{l} O - OH \\ H \end{array}\right. \\ \;| \\ C\left\{\begin{array}{l} O - OH \\ H \end{array}\right. \\ \;| \\ C\left\{\begin{array}{l} O - OH \\ H \end{array}\right. \\ \;| \\ C\left\{\begin{array}{l} O - OH \\ H \end{array}\right. \\ \;| \\ C\left\{\begin{array}{l} H \\ O - OH \\ H \end{array}\right. \end{array}\right).$$

Il en résulte que ces composés appartiennent au type $n\,CM^4$.

On pourrait ajouter beaucoup d'autres corps, par exemple l'acide tartrique :

$$\left.\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} O - OH \\ O^2 \end{array}\right. \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} H \\ O - OH \end{array}\right. \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} O - OH \\ H \end{array}\right. \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} O^2 \\ O - OH \end{array}\right. \end{array}\right\},$$

et l'acide bibasique dérivé de l'acide tartrique par l'action de la chaleur sera peut-être

$$\left.\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} O - OH \\ O^2 \end{array}\right. \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} H \\ \searrow \end{array}\right. \\ | \qquad \quad O^2 \\ C\left\{\begin{array}{l} \nearrow \\ \quad H \end{array}\right. \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} O^2 \\ O - OH \end{array}\right. \end{array}\right\}.$$

Dans un autre Mémoire je me propose de m'occuper du second type.

En attendant, j'ajouterai seulement la manière dont je considère la constitution des principaux composés cyaniques.

Des raisons entièrement semblables à celles qui me font admettre 4 pour limite du pouvoir de combinaison du carbone, me conduisent à assigner 5 comme limite de combinaison à l'azote. Le premier degré de combinaison de cet élément se rencontre dans l'ammoniaque et équivaut à 3. Le second, qui est égal à 5, se trouve, entre autres composés chimiques, dans le chlorure et dans l'oxyde d'ammonium ainsi que dans l'acide azotique.

Il résulte de là que le carbone et l'azote combinés, de manière à atteindre tous deux les limites de leur pouvoir de combinaison, formeront un corps dont l'affinité libre s'exercera en fixant un équivalent d'hydrogène ou d'un autre élément.

Ainsi la formule de l'acide cyanhydrique sera

$$\left.\begin{matrix} \mathrm{H} \\ \mathrm{C} \end{matrix}\right\} \mathrm{Az}.$$

L'acide cyanique sera

$$\left.\begin{matrix} \mathrm{HO} - \mathrm{O} \\ \mathrm{C} \end{matrix}\right\} \mathrm{Az};$$

l'acide cyanurique

$$\left.\begin{array}{l} \mathrm{HO} - \mathrm{O} - \mathrm{Az} - \mathrm{C} - \mathrm{Az}\,\mathrm{O} - \mathrm{OH} \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad \mathrm{C} \searrow_{\mathrm{Az}} \left\{\begin{matrix} \mathrm{C} \\ \mathrm{O} - \mathrm{OH} \end{matrix}\right. \end{array}\right).$$

Dans cette dernière formule, les atomes de carbone et d'azote sont liés par 2 unités d'affinité et non par 4, comme dans les deux premiers exemples.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Transformation de l'acide urique en acide mycomélique; par M. H. Hlasiwetz (1).

Lorsqu'on chauffe l'acide urique avec de l'eau dans des tubes fermés, à une température de 180 à 190 degrés, il se dissout en partie. En ouvrant les tubes, après le refroidis-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CIII, page 211 (nouvelle série, tome XXVII), août 1857.

sement, on remarque un dégagement de gaz. La liqueur, séparée de l'excès d'acide urique et concentrée, laisse déposer des flocons jaunes, et prend elle-même cette coloration. En chauffant de nouveau avec de l'eau, à 180 degrés, le résidu insoluble du premier traitement, on obtient une nouvelle quantité de cette matière floconneuse, et si l'on recommence l'opération une troisième fois, cette substance se forme en si grande abondance, que le liquide se prend en une masse gélatineuse après le refroidissement.

Pour faire cette opération commodément, on peut se servir avec avantage du digesteur décrit par Frankland.

La substance jaune floconneuse et gélatineuse qui prend naissance dans cette réaction est de l'acide mycomélique, acide que MM. Liebig et Wöhler ont obtenu les premiers à l'état de sel ammoniacal en faisant réagir l'ammoniaque sur l'alloxane; la coloration jaune qui le caractérise ne se développe qu'au contact de l'air.

Cette substance, peu soluble dans l'eau froide, se dissout facilement dans ce liquide à chaud en formant une solution jaune; elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, et se dissout facilement, avec une couleur jaune foncée dans la potasse et dans l'ammoniaque. Sa solution dans la potasse dégage de l'ammoniaque, lorsqu'on la chauffe légèrement. L'acide mycomélique ne diffère de l'acide urique que par les éléments de l'oxyde de carbone.

$$\underbrace{C^{10}\,H^{4}\,Az^{4}\,O^{6}}_{\text{Acide urique.}} = \underbrace{C^{8}\,H^{4}\,Az^{4}\,O^{4}}_{\text{Acide mycomélique.}} + C^{2}\,O^{2}$$

Desséché il représente une poudre jaune avec une légère teinte brunâtre. Il a donné à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule

$$C^{8}\,H^{4}\,Az^{4}\,O^{4},\ 2\,HO.$$

Par ses propriétés, sa coloration, son degré de solubilité dans l'eau, son aspect floconneux et amorphe, il se rappro-

che beaucoup de certains dépôts urinaires jaunâtres ou brunâtres que l'on observe si souvent et qui sont généralement envisagés comme de « l'acide urique amorphe combiné à une matière jaune. » Cette confusion est d'autant plus facile, que l'acide mycomélique donne, avec l'acide nitrique et l'ammoniaque, la réaction de la murexide.

Sur la constitution du fulminate de mercure; par M. A. Kékulé (1).

J'ai énoncé, il y a quelque temps, l'idée que le fulminate de mercure était une combinaison nitrogénée appartenant au type de l'acétonitrile ou du chloroforme (2) et dont la constitution serait exprimée par la formule

$$C^2\,(Az\,O^4)\,(C^2\,Az)\,Hg^2 = C^4\,Hg^2\,(Az\,O^4)\,Az.$$

De son côté, M. Schischkoff proposant pour l'acide fulminique un équivalent double de celui qu'on a adopté jusqu'ici, a émis l'idée que cet acide représentait une combinaison de nitroacétonitrile avec 2 équivalents d'acide cyanique (3). Ce chimiste exprime la constitution de l'acide fulminique par la formule

$$\left.\begin{array}{l} C^4\,H^2\,(Az\,O^4)\,Az \\ C^2\,Az\,O^2\,H \\ C^2\,Az\,O^2\,H \end{array}\right\},$$

d'après laquelle le quart de l'azote qu'il renferme y serait contenu sous forme de vapeur nitreuse. D'après la formule que j'ai moi-même proposée, c'est la moitié de l'azote qui devrait être contenue dans l'acide fulminique sous forme de vapeur nitreuse. Il m'a semblé que ces différences pouvaient servir de base à une vérification expérimentale des formules en question.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CV, page 279 (nouvelle série, tome XXIX), mars 1858.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome L, page 488.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX, p. 319.

On sait en effet que l'azote du groupe hypoazotique offre des réactions particulières. Ainsi, lorsque des substances nitrogénées sont brûlées par la chaux sodée, l'azote du groupe nitrique ne se transforme que très-incomplétement en ammoniaque. Or, dans deux déterminations d'azote que j'ai faites d'après cette méthode, j'ai trouvé dans le fulminate de mercure 6,29 — 6,21 pour 100 d'azote. D'après la formule de M. Schischkoff on aurait dû en obtenir 7,4 pour 100; d'après la mienne, 4,9 pour 100, en supposant que l'azote du groupe nitrique ne se fût pas transformé en ammoniaque. Comme cette dernière circonstance ne peut pas se réaliser, et qu'une portion de l'azote du groupe nitrique donne de l'ammoniaque, il en résulte que le chiffre de l'azote doit être trop élevé. C'est précisément ce qui est arrivé dans mes déterminations qui ont donné des chiffres intermédiaires entre ceux qui seraient exigés par ma formule et ceux qu'exigerait la formule de M. Schischkoff. Je crois pouvoir en conclure que mes analyses témoignent contre cette dernière formule, d'après laquelle l'analyse du fulminate de mercure par la chaux sodée aurait dû donner plus de 7,4 pour 100 d'azote.

L'opinion que j'ai émise relativement à la constitution de l'acide fulminique trouve, selon moi, un appui solide dans la réaction du brome sur le fulminate de mercure. Cette réaction, dans laquelle il ne se forme que peu ou point d'acide carbonique, donne naissance à du bromure de mercure et à une nouvelle substance que l'on peut envisager comme du mercure fulminant dans lequel le mercure est remplacé par du brome,

Fulminate de mercure....	$C^2\,Az\,O^2\,C^2\,Az\,Hg$,
Nouveau corps.........	$C^2\,Az\,O^2\,C^2\,Az\,Br^2$.

On obtient facilement cette substance en ajoutant du brome à du fulminate de mercure délayé dans l'eau, aussi longtemps que la couleur du brome disparaît. Si l'on dis-

tille le mélange, il passe avec la vapeur d'eau une huile dont l'odeur rappelle celle de la chloropicrine. Cette huile, d'abord colorée par un peu de brome en excès, devient bientôt incolore et se prend en une masse de cristaux, soit dans le récipient, soit surtout lorsqu'on l'agite avec de l'eau froide. Les cristaux y sont entièrement insolubles; ils se dissolvent dans l'alcool et dans l'éther qui les dépose incolores et brillants après le refroidissement. Ils possèdent une odeur analogue à celle de la chloropicrine. Ils sont volatils et possèdent à la température ordinaire une tension de vapeur suffisante pour irriter fortement les yeux.

Soumise à l'ébullition avec de l'eau, la nouvelle substance passe sans altération avec la vapeur. Chauffée, elle fond à 50 degrés et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. De 130 à 135 degrés elle entre en ébullition en se décomposant partiellement et en émettant des gaz parmi lesquels on peut reconnaître les oxydes de l'azote; surchauffée, sa vapeur détone comme le font celles de la chloropicrine et de la bromopicrine.

La formule

$$C^4\,Az^2\,O^4\,Br^2$$

exprime la composition de cette matière que je propose de nommer *dibromonitroacétonitrile*. Elle appartient à la série du gaz des marais et du chloroforme dont je rappellerai ici quelques termes (1) :

Gaz des marais.........	C^2HHHH,
Chloroforme...........	$C^2H\,Cl\,Cl\,Cl$,
Nitroforme............	$C^2H(Az\,O^4)(Az\,O^4)(Az\,O^4)$,
Chloropicrine..........	$C^2(Az\,O^4)\,Cl\,Cl\,Cl$,
....	
Acétonitrile............	$C^2HHH(C^2Az)$,
Dibromonitroacétonitrile .	$C^2(Az\,O^4)\,Br\,Br\,(C^2Az)$,
Fulminate de mercure....	$C^2(Az\,O^4)\,Hg\,Hg\,(C^2Az)$.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome L, page 489.

Tous ces corps appartiennent à la même série et au même type ; tous renferment le même nombre d'éléments, si l'on considère comme tels les radicaux composés cyanogène et acide hypoazotique. Dans leurs propriétés, ces corps montrent de grandes différences qui tiennent à la nature particulière des éléments qui se remplacent mutuellement.

Ceux d'entre eux qui renferment du cyanogène forment un groupe spécial dont le représentant est l'acétonitrile. Du même droit que cette substance peut être envisagée comme du cyanure de méthyle, les autres corps appartenant à ce groupe peuvent être considérés comme des dérivés cyaniques du type $C^2 H^4$.

Tandis que le gaz des marais est un corps indifférent, le chlorure de méthyle se comporte comme le chlorure d'un radical monoatomique, et le chloroforme, au moins dans certaines circonstances, comme le chlorure d'un radical triatomique.

Le contraste entre la nature chimique du chlore et celle de l'hydrogène est la cause de la différence des propriétés que l'on remarque entre ces composés appartenant au même type, et c'est le nombre des atomes de chlore qui détermine la basicité du résidu fonctionnant comme radical. Par des raisons semblables, le nitroforme joue le rôle d'un acide, ainsi que M. Schischkoff l'a montré. Quant au fulminate de mercure, il échange facilement son métal contre d'autres métaux; cependant on parvient aussi à remplacer le mercure et même le cyanogène par du chlore et par du brome, et à former ainsi des corps dont la composition et les propriétés établissent une relation évidente entre le fulminate dont ils dérivent et les termes les plus simples de la série à laquelle ils se rattachent.

Quoi qu'il en soit, comme la formation du dibromoacétonitrile a lieu sans qu'il se dégage en même temps de l'acide carbonique, et que d'ailleurs ce corps se rattache évidemment à la chloropicrine, je regarde comme démontré

que le vrai poids atomique et la constitution moléculaire du fulminate de mercure sont représentés par les formules

$$C^4\,Az^2\,O^4\,Hg^2 = C^2\,(Az\,O^4)\,(C^2\,Az)\,Hg^2.$$

Formation de l'acide glycolique avec l'acide acétique; par M. Kékulé (1).

Dans son Mémoire sur l'acide monochloracétique M. R. Hoffmann a indiqué une réaction d'après laquelle cet acide se transformerait en acide glycolique en fixant les éléments de l'eau (1)

$$C^4\,H^2\,Cl\,M\,O^4 + H^2\,O^2 = C^4\,H^4\,O^6 + M\,Cl.$$

N'ayant pas pu continuer ses recherches sur ce sujet, il m'a transmis toutes ses préparations, me laissant ainsi le soin de vérifier ses vues à cet égard. Elles se sont parfaitement confirmées.

Lorsqu'on chauffe le monochloracétate de potasse pendant longtemps, de 110 à 120 degrés, ce sel brunit et prend une réaction acide. Lorsqu'on épuise la matière par l'eau, il se dissout du chlorure de potassium et de l'acide glycolique, en même temps qu'il reste une poudre blanche. Cette poudre, un peu soluble dans l'eau bouillante, se transforme à la longue en acide glycolique. L'eau de chaux la convertit en glycolate de chaux : c'est probablement de la glycolide formée en vertu de la réaction suivante :

$$C^4\,H^2\,Cl\,K\,O^4 = K\,Cl + C^4\,H^2\,O^4.$$

Si dans cette réaction il ne se forme que peu de glycolide et principalement de l'acide glycolique, cette circonstance tient à ce que le monochloracétate de potasse renferme de l'eau de cristallisation qu'on ne peut lui enlever

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CV, page 286 (nouvelle série, tome XXIX).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LII, page 215.

sans qu'il se décompose. Le mélange de chlorure de potassium et d'acide glycolique étant évaporé à siccité, on épuise le résidu par l'alcool éthéré qui dissout l'acide glycolique et le laisse, après l'évaporation, sous la forme d'un sirop jaunâtre.

L'acide ainsi préparé ne cristallise pas; mais lorsqu'on le sépare du sel d'argent par l'hydrogène sulfuré, et qu'on évapore la solution au bain-marie, le résidu sirupeux, se prend en grands cristaux rayonnés. Ces cristaux, très-déliquescents, sont solubles dans l'alcool et dans l'éther.

On obtient le glycolate de chaux, $C^4 H^3 Ca O^6$, en faisant bouillir l'acide glycolique sec avec de l'eau de chaux et en précipitant l'excès de chaux par l'acide carbonique. La solution moyennement concentrée laisse déposer par le refroidissement des groupes d'aiguilles extrêmement déliées, qui emprisonnent beaucoup d'eau mère. Ces cristaux renferment de l'eau de cristallisation qu'ils perdent à 100 degrés. Calciné, le sel sec se boursoufle beaucoup et se transforme en carbonate.

On obtient le glycolate d'argent en traitant une solution aqueuse chaude et concentrée de glycolate de chaux par le nitrate d'argent. Par le refroidissement de la liqueur, il se dépose des paillettes cristallines de glycolate d'argent. Ce sel, peu soluble dans l'eau froide, se dissout dans l'eau chaude en se réduisant partiellement. Il renferme $C^4 H^3 Ag O^6$.

Identité de l'acide nitrosalycilique et de l'acide anilotique; par M. A. Strecker (1).

On sait que, dans le cours de ses belles recherches sur la salicine, M. Piria a obtenu, en traitant cette substance par l'acide nitrique de 24 degrés Baumé, un acide cristallisa-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CV, page 299 (nouvelle série, tome XXIX).

ble qu'il a nommé *anilotique*. M. Piria a regardé cet acide comme un isomère de l'acide nitrosalicylique.

M. Mayor, de son côté, a conclu des recherches auxquelles il s'est livré à cet égard, que les deux acides sont identiques.

M. Strecker a pu se convaincre de l'exactitude de cette opinion. En effet, les deux acides contiennent la même quantité d'eau de cristallisation (environ 12,8 pour 100 = 3 équivalents). Ils possèdent la même solubilité dans l'eau bouillante (34 à 35 parties pour 1 d'acide), et dans l'eau froide. 100 parties d'eau à 17 degrés dissolvent $0^p,866$ d'acide anilotique; 100 parties d'eau à 16 dissolvent $0^p,865$ d'acide nitrosalicylique.

Les deux sels d'argent possèdent la même solubilité dans l'eau froide, dont 1200 parties dissolvent 1 partie de sel.

L'anilotate et le nitrosalicate de baryte, doués de la même composition et des mêmes propriétés, renferment l'un et l'autre $C^{14}H^4(AzO^4)O^5, BaO + 4HO$.

On peut préparer avec les deux acides un sel de baryte basique renfermant $BaO, C^{14}H^4(AzO^4)O^5 + BaO, HO + 4Aq$, et qui perd à 140 degrés 4 équivalents de cristallisation. Ces faits ne laissent aucun doute sur l'identité des deux acides.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Expériences sur la force élastique des vapeurs émises par les dissolutions salines; par M. Wüllner (1).

M. Wüllner a mesuré la force élastique des vapeurs émises par un certain nombre de dissolutions salines, au

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CIII, page 529, mai 1858.

moyen d'un procédé semblable à celui que M. Magnus avait employé autrefois et qui est décrit dans ces *Annales*, 3e série, t. XII, p. 75. L'avantage de ce procédé consiste en ce que la formation des vapeurs n'altère pas d'une manière sensible la concentration de la dissolution. Le liquide est, en effet, introduit dans la branche fermée d'un baromètre tronqué, où il s'élève au-dessus du mercure et donne naissance à des vapeurs lorsque la température est convenablement élevée. En faisant communiquer la branche ouverte de ce baromètre tronqué avec un réservoir d'air à pression variable, on peut déterminer la formation de la vapeur à des températures très-diverses, et par suite du volume peu considérable de l'espace où les vapeurs peuvent se développer, la quantité de liquide qui se vaporise est toujours insensible par rapport à la masse totale. On peut d'ailleurs expérimenter sur plusieurs dissolutions à la fois en les faisant toutes communiquer en même temps avec le même réservoir à pression variable. Cette dernière disposition a été adoptée par M. Wüllner. Les expériences ont été encore simplifiées en remplaçant la mesure directe des tensions par la comparaison de ces tensions avec la tension de la vapeur émise par l'eau pure. Diverses précautions ont été prises pour éliminer l'erreur résultant de la présence d'une petite quantité d'air dissoute dans les dissolutions. Pour l'exposé de ces précautions et de quelques autres détails secondaires, nous renverrons le lecteur au Mémoire original. Nous nous bornerons à ajouter qu'une série de mesures de la tension de la vapeur de l'eau pure a donné des nombres assez voisins de ceux qu'avaient trouvés MM. Magnus et Regnault, et que M. Wüllner a vu avec raison dans cette conformité une justification de l'exactitude de ses expérinces.

Les sels dont M. Wüllner a étudié l'influence sur la tension de la vapeur de leurs dissolutions, sont au nombre de six, savoir, le sel marin, le sulfate et le nitrate de soude,

le chlorure de potassium, le nitrate et le sulfate de potasse. Pour tous ces sels, M. Wüllner, en opérant sur des dissolutions inégalement concentrées, a reconnu l'existence d'une loi très-simple : *La diminution de la tension de la vapeur émise par la dissolution est exactement proportionnelle à la quantité de sel dissoute dans un poids d'eau constant.* La valeur absolue de cette diminution dépend de la température et est d'autant plus grande que la température est plus élevée. La loi de cette diminution peut d'ailleurs se représenter par des formules empiriques assez simples si l'on prend pour variable indépendante non pas la température, mais la tension de la vapeur de l'eau pure. Soient f cette tension, δ la diminution qu'elle éprouve pour chaque unité de poids du sel dissoute dans 100 unités de poids d'eau, on a les formules empiriques suivantes :

Sel marin. . . . . $\delta = 0{,}00601 f$,
Sulfate de soude. . . . . . . $\delta = 0{,}00236 f$,
Nitrate de soude. . . . . . . $\delta = 0{,}00315 f + 0{,}000000907 f^2$,
Chlorure de potassium. . . $\delta = 0{,}00390 f + 0{,}000000538 f^2$,
Sulfate de potasse. . . . . . . $\delta = 0{,}00383 f - 0{,}000001900 f^2$,
Nitrate de potasse. . . . . . $\delta = 0{,}00196 f + 0{,}000001080 f^2$.

Il est à remarquer que la force élastique des vapeurs d'une dissolution de sulfate de soude n'éprouve pas de changement brusque à la température de 33 degrés, et ce résultat paraît incompatible avec l'opinion commune des chimistes qui pensent qu'au-dessous de cette température le sel dissous est du sulfate hydraté, et qu'au-dessus de cette température c'est au contraire du sulfate anhydre.

Les dissolutions de sucre de canne s'écartent notablement de la loi ci-dessus indiquée, lorsque la température dépasse 90 degrés. Il est probable qu'au-dessus de cette température le sucre de canne commence à éprouver les changements chimiques que l'on sait résulter de l'ébullition prolongée d'une dissolution saccharine. Au-dessous de

90 degrés, on a pour les dissolutions de sucre la formule empirique

$$\delta = 0,00074 f - 0,000000120 f^2.$$

Mémoire sur les conductibilités calorifiques de diverses substances; par M. Hopkins (1).

Communiqué à la Société Royale de Londres le 18 juin 1857.

M. Hopkins s'est proposé de déterminer la conductibilité calorifique des principales substances qui entrent en grandes masses dans la constitution de l'écorce terrestre, afin de donner une base plus sûre à la théorie des températures de l'intérieur du globe. La nature des substances expérimentées, les différences considérables qui peuvent exister entre les divers échantillons d'une même roche naturelle et le but spécial des recherches rendaient inutile la poursuite d'une extrême précision dans la méthode expérimentale. Le procédé suivant a été jugé suffisamment exact par M. Hopkins.

Sur un poêle de construction ordinaire était placée une cuve peu profonde remplie de mercure ; au-dessus de cette masse de mercure, on plaçait un bloc cylindrique de la substance à étudier, et on recouvrait d'une petite couche de mercure la surface supérieure de ce cylindre. Deux thermomètres sensibles, plongés dans les deux couches de mercure, accusaient les températures des deux bases du cylindre; on attendait que ces températures fussent devenues stationnaires, et on notait la température de l'air extérieur. Désignant alors par a la température de la base inférieure du cylindre, par b celle de la base supérieure et par c celle de l'air, par k le coefficient de conductibilité intérieure de la substance expérimentée, par e son épaisseur et par h le

---

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, tome XV, page 310.

coefficient de conductibilité extérieure du mercure, on déterminait le rapport $\frac{h}{k}$ à l'aide de la formule de Fourier,

$$\frac{k}{h} = \frac{(b-c)e}{a-b}.$$

La faible conductibilité des substances permettait en effet d'assimiler un bloc cylindrique à un mur indéfini, sans que ses dimensions transversales fussent très-grandes.

Nous inscrivons dans le tableau suivant les valeurs de $\frac{k}{h}$ déterminées par M. Hopkins :

Substances pulvérulentes.

Noms des substances.	Valeurs de $\frac{k}{h}$.
Craie	0,056
Argile	0,07
Sable	0,15
Sable mêlé d'argile	0,11

Substances compactes.

Craie sèche	0,17
Craie saturée d'humidité	0,30
Calcaire oolithique d'Ancaster, sec	0,30
Calcaire oolit. d'Ancaster, saturé d'humidité	0,40
Divers calcaires durs et compactes de	0,50 à 0,55
Argile sèche	0,23
Argile très-humide	0,37
Nouveau grès rouge, sec	0,25
Nouveau grès rouge, saturé d'humidité	0,60
Pierre de taille	de 0,33 à 0,45
Divers grès durs et compactes (*millstone-grit*)	de 0,51 à 0,76
Diverses roches anciennes de sédiment, dures et compactes	de 0,50 à 0,61
Roches ignées de diverse nature	de 0,53 à 1,00

Ces nombres montrent que l'état d'humidité augmente

d'une manière remarquable la conductibilité des roches naturelles.

D'autres expériences ont fait voir à M. Hopkins que le genre de discontinuité qui résulte d'une structure stratifiée ne diminue que très-peu le pouvoir conducteur. Dans le cas du grès, par exemple, si l'épaisseur moyenne des couches est de 30 centimètres, le pouvoir conducteur est diminué d'environ $\frac{1}{20}$ de sa valeur absolue; la diminution est de $\frac{1}{10}$ si l'épaisseur moyenne des couches est de 15 centimètres.

La pression n'a qu'une influence bien inférieure à celle qu'on aurait pu naturellement supposer. Ainsi une pression de 527 kilogrammes par centimètre carré n'exerce aucune influence sur le pouvoir conducteur du blanc de baleine, de la cire d'abeilles ou de la craie. La même pression augmente le pouvoir conducteur de l'argile dans le rapport de 26 à 33. Enfin le pouvoir conducteur d'un mélange de parties égales de sable et d'argile augmente dans le rapport de 36 à 38 lorsque la pression varie de 302 à 527 kilogrammes par centimètre carré.

Ces résultats ont conduit M. Hopkins a révoquer en doute la théorie généralement admise des températures terrestres. On sait que pour expliquer l'accroissement de température qui s'observe quand on s'enfonce à des profondeurs croissantes au-dessous de la surface du sol, on suppose que la terre conserve encore dans son intérieur une grande partie de sa chaleur primitive qui maintient la plus grande partie de sa masse à l'état fluide et qui, en traversant l'écorce solidifiée, élève la température de cette écorce au-dessus de la température moyenne de la surface. On peut conclure de là, suivant M. Hopkins, que l'accroissement de température qui s'observe suivant la verticale d'un lieu donné doit être en raison inverse de la conductibilité des couches que cette verticale traverse, et cette conclusion ne paraît pas confirmée par l'observation. La rapi-

dité de l'accroissement de température paraît en effet n'être sujette qu'à des variations bien moindres que celles qui résulteraient de la relation précédente, du moins si l'on ne tient compte que des observations faites avec les soins convenables et à une profondeur suffisante. M. Hopkins a rassemblé dans le tableau suivant les données recueillies dans les mines et les puits artésiens les plus profonds de l'Europe occidentale.

LOCALITÉS.	PROFONDEUR de la mine ou du puits.	ACCROISSEMENT de profondeur pour 1 degré centigrade d'élévation de température.
	m	m
Puits artésien près de Genève.......	225,0	30,2
Puits artésien à Mondorff (grand-duché de Luxembourg)................	730,0	31,3
Puits artésien à Neu-Saltzwerk (Westphalie)..........................	644,5	29,6
Puits de Grenelle..................	546,0	32,9
Mine de charbon de Duckenfield, près de Manchester...................	427,0	34,6
Mine de charbon de Monckwearmouth	550,0	32,9

Ces nombres oscillent dans des limites assez resserrées de part et d'autre d'une moyenne de 33 mètres, et il en est de même de ceux qu'on peut déduire des observations faites dans la plupart des mines de houille de l'Angleterre ou du nord de la France. Or, rien n'est plus différent que la conductibilité des sols dans lesquels les observations ont été faites. Ainsi le puits de Grenelle traverse près de 500 mètres de craie dont la conductibilité est tout au plus la moitié de celle des roches dans lesquelles est creusée la mine de houille de Duckenfield. En d'autres termes, malgré les différences très-sensibles de conductibilité des divers terrains qui se trouvent dans la région de l'Europe pour laquelle on a des observations suffisamment exactes et nombreuses, dans toute l'étendue de cette région les surfaces

isothermes sont sensiblement parallèles à la surface terrestre. M. Hopkins pense qu'il est impossible de se rendre compte de ce fait si on attribue à la chaleur terrestre une cause purement *centrale* et si l'on n'admet pas l'existence de quelque cause *superficielle*. Il déclare d'ailleurs ne rien vouloir spécifier, quant à présent, sur la nature de cette cause.

A MM. les Rédacteurs des *Annales de Chimie et de Physique*.

Paris, le 2 août 1858.

J'ai publié successivement, dans les *Annales de Chimie et de Physique* en 1855, tome XLIII, page 5, et en 1856, t. XLVI, page 415, deux Mémoires sur l'aluminium et sur le sodium. J'ai fait connaître des propriétés tout à fait inattendues de ces deux métaux qu'on avait à peine vus jusqu'alors. Sachant bien que j'avais des devanciers dans l'étude de ces questions, j'ai fait mon possible pour faire ressortir l'importance de leurs travaux et j'en ai été récompensé. L'illustre successeur de Berzelius en Allemagne, M. Wöhler, a bien voulu m'honorer d'une amitié dont je je suis extrêmement fier, et depuis que je suis devenu son collaborateur et son hôte, je suis plus heureux que jamais de n'avoir sollicité qu'une petite part dans l'estime que les savants doivent à l'auteur de la découverte de l'aluminium. M. Donny, que j'ai eu l'honneur de recevoir très-récemment dans mon laboratoire, m'a témoigné la satisfaction la plus complète de la manière dont j'avais rendu compte de ses travaux faits en commun avec M. Mareska.

Aussi ce n'est pas sans quelque étonnement que j'ai vu, dans une publication nouvelle de MM. Tissier frères, mon œuvre défigurée, amoindrie, souvent au profit des auteurs, avec une habileté que je ne saurais qualifier et contre laquelle je dois protester, mais seulement en quelques mots

pour ne pas abuser de l'attention des lecteurs des *Annales* à propos d'une question personnelle.

MM. Charles et Alexandre Tissier étaient de très-jeunes gens attachés comme chimistes au laboratoire d'essais de la manufacture de Javel, quand M. de Sussex, le directeur de cet établissement, m'y prêta un hangar pour faire, avec les fonds mis généreusement à ma disposition par S. M. l'Empereur, mes premiers essais sur la fabrication de l'aluminium. J'obtins que MM. Tissier fussent chargés de surveiller mes constructions et mes opérations quand je n'étais pas moi-même présent, et à ce titre le colonel Favé, officier d'ordonnance de l'Empereur, voulut bien m'accorder pour eux des appointements qu'ils touchèrent pendant deux mois seulement; car à la suite de mésintelligences survenues entre eux et M. de Sussex ils durent quitter l'usine avant même que mes appareils fussent construits et que mes expériences en grand fussent commencées.

Le 1er juillet 1855, toutes les parties mobiles de mes appareils furent transportées dans la cour de mon laboratoire de l'École Normale où j'avais accueilli MM. Tissier. Quelques jours après, malgré la publicité de mes expériences, malgré ce que j'en avais écrit à l'Académie et fait écrire dans les journaux scientifiques, et tout à fait à mon insu, ces jeunes gens prirent à leur profit des brevets sur mes appareils à sodium.

Dans cet intervalle M. Chanu, un des plus honorables fabricants de Rouen, les chargea, sur ma recommandation, de diriger un essai de fabrication d'aluminium fondée sur mes procédés. Livrés à eux-mêmes, leur inexpérience les força bientôt à s'adresser à moi, et dans des lettres que je possède, l'un d'eux me témoigna, de la manière la plus expressive, le regret qu'il éprouvait d'avoir commis la faute que je leur avais vivement reprochée.

Maintenant le lecteur interprétera comme il convient la phrase suivante de la préface, page 3, de MM. Tissier :

« Les figures qui sont intercalées dans le texte ont été

» dessinées, soit d'après les appareils établis à l'usine d'Amfreville-la-Mi-Voie, près Rouen, soit d'après ceux que » *nous avions été chargés de faire exécuter pour le compte* » *de S. M. Napoléon III*, à l'usine de Javel, près Paris, » et dont la majeure partie des plans et des dessins sont » entre nos mains. »

Je dirai seulement que MM. Tissier n'ont jamais vu mes appareils tels qu'ils ont été perfectionnés au fur et à mesure des expériences, et que les figures qu'ils ont mises dans le texte de leur ouvrage ont été empruntées aux *Annales de Chimie et de Physique*, avec les cotes, les lettres de renvoi, le détail des ombres, avec les fautes d'impression, enfin telles qu'elles se trouvent dans les planches de mon Mémoire, et celles-ci ont été dessinées d'*après nature* par M. Dulos.

Je suis pourtant obligé de faire encore une citation, à cause de la gravité des faits qui sont rapportés dans cet ouvrage et pour lesquels je me contente d'un démenti formel, appuyé sur le témoignage de toutes les personnes qui m'ont suivi dans mes expériences; elles sont en grand nombre et quelques-unes sont très-haut placées dans la science.

« On nous a reproché (page 72) d'avoir pris, au mois » de juillet 1855, un brevet relatif à des appareils dont » M. H. Deville s'était servi pour ses expériences au mois » de juin de la même année. Voici les faits dans toute leur » exactitude. »

. . . .

« De concert avec M. Deville nous arrêtâmes le plan des » fours dont nous fîmes exécuter une partie. Il en fut de » même pour plusieurs autres appareils, où nous apportâmes notre contingent d'idées. C'est dans ces circonstances que furent imaginés les appareils à fabrication » continue, dont M. Deville nous conseilla fortement de » nous assurer la propriété par un brevet, tout en nous » demandant la faculté d'en faire usage pour ses expériences. Pour nous conformer à ce désir, nous attendîmes

» qu'il eût fini ses essais ; mais soit que nous l'eussions mal » compris, soit que lui-même eût oublié de bonne foi ce » qui s'était passé entre nous, toujours est-il que cette » prise de brevet nous a été reprochée. »

Je borne ici mes tristes observations sur le livre dont ces deux citations vous feront comprendre l'esprit et la moralité. MM. Tissier ont tenu à s'appeler mes élèves pour avoir appris de moi tous les éléments de ce qu'ils savent aujourd'hui, tant que ce titre et mes conseils ont pu leur servir ; mais la lecture de leur livre m'a démontré qu'en bien des points ils ont mal profité de mes leçons, et qu'en ce qui concerne le sodium, en particulier, leurs résultats sont inférieurs même à ceux que j'ai obtenus à Javel. La preuve en est dans le prix exorbitant qu'ils assignent à ce métal et qui est encore de 30 francs, tandis que dans une autre usine où mes dosages sont employés sans modification, où les appareils seuls ont été perfectionnés dans leur fabrication plutôt que dans leur forme, le sodium revient à 12 fr. 90 c. On se ferait donc une idée fausse, si on s'en rapportait à ce livre, de l'état actuel de la fabrication de l'aluminium.

Dans un ouvrage que je prépare depuis longtemps, et dont le livre de MM. Tissier me force de hâter la publication (1), je ferai voir les progrès rapides qu'a faits la fabrication de l'aluminium à laquelle j'ai consacré mon temps et mes modestes ressources. Mais si jamais l'histoire de l'industrie que j'ai créée vaut la peine d'être écrite, je désire que l'on trouve cette courte protestation insérée dans le recueil où je suis très-fier de voir figurer mon nom et mes travaux.

H. Sainte-Claire Deville,

Professeur de Chimie à l'École Normale et à la Faculté des Sciences.

---

(1) *De l'Aluminium*, un vol. in-18 avec planches (*sous presse*, chez Mallet-Bachelier, imprimeur-libraire, à Paris).

TABLE DES MATIÈRES.

Tome LIII. (3e Série.)

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. WURTZ.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

PLANCHES.

Pl. I. — Expériences sur la pile.

Pl. II. — Sur la corrélation des propriétés physiques des corps. — Détermination des formes cristallines et des propriétés optiques de l'hureaulite.

Rectifications à faire au Mémoire Sur quelques nouvelles combinaisons du silicium; *par* MM. Wöhler et Buff (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LII, page 257).

Page 277, avant-dernière ligne et suivantes, *au lieu de* 3 équivalents d'oxyde ($= 3\,Si^2O^3 + 2\,HO$) ont donné $5\,SiO^3$, 5 H et Si H, d'où nous avons conclu que l'hydrogène silicié possède réellement la composition que nous lui avons assignée, *lisez* 3 équivalents d'oxyde ($= 3\,Si^2O^3 + 2\,HO$) pourraient donner $5\,SiO^3$, 5 H et Si H, en supposant que l'hydrogène silicié possède réellement cette composition.

Page 278, lignes 21 et 22, *au lieu de* protosilicate de palladium, *lisez* silicate de protoxyde de palladium.

Page 278, ligne 26, *au lieu de* l'oxyde d'argent, *lisez* l'oxyde de silicium.

Page 280, ligne 20, *au lieu de* ils ne sont cependant pas restés stériles et, *lisez* cependant.

Page 280, ligne 30, *au lieu de* s'élèverait, *lisez* a été trouvée trop élevée de.

Page 280, avant-dernière ligne, *au lieu de* pourrait au premier abord sembler trop faible, *lisez* devrait être trop faible.

Page 283, ligne 24, *au lieu de* nous ne l'avons cependant pas laissé passer inaperçu, *lisez* nous ne voulons pas le laisser passer sous silence.

FIN DE LA TABLE DU TOME CINQUANTE-TROISIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.

